N° d'ordre : 336

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A.O. 6325

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean Jacques VILLENAVE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE-ASSISTANT à L'E. N. S. C. B.

Orientations dans des réactions radicalaires en présence d'ions de transition

---

Soutenue le 30 novembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président.*
P. CADIOT, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris ...
H. BOUAS-LAURENT, Professeur ..... *Examinateurs.*
J. MOULINES, Professeur .....

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0025

N° d'ordre : 336

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A.O. 6325

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean Jacques VILLENAVE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
MAÎTRE-ASSISTANT à L'E. N. S. C. B.

Orientations dans des réactions radicalaires en présence d'ions de transition

---

Soutenue le 30 novembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président.*
P. CADIOT, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris ...
H. BOUAS-LAURENT, Professeur .....
J. MOULINES, Professeur ..... } *Examinateurs.*

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma Femme

A Christine et Christophe

A tous les miens

A Monsieur le Professeur Georges BRUS

Officier de la Légion d'Honneur

Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux

Directeur honoraire de
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux.

A Monsieur Robert LALANDE

Professeur
à l'Université de Bordeaux I

Directeur
de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Bordeaux

Monsieur le Doyen honoraire BRUS m'a accueilli dans le service qu'il dirigeait et, me confiant un poste d'assistant, m'a permis de travailler dans les meilleures conditions. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur LALANDE, qui a bien voulu m'accorder sa confiance pour mes activités d'enseignement à l'Ecole de Chimie, a été à l'origine de mes travaux de recherche. Au cours de très nombreux entretiens où, par sa claire vision des problèmes, il a été le meilleur des guides, il n'a cessé de me prodiguer encouragements et conseils. Je souhaite lui exprimer mon profond attachement et toute ma gratitude.

Très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur CADIOT en acceptant de juger mes travaux, je le prie de bien vouloir accepter mes très respectueux remerciements.

Ma gratitude est acquise à Monsieur le Professeur BOUAS-LAURENT qui m'a toujours témoigné beaucoup de sympathie et qui veut bien continuer à m'aider en acceptant de juger mon travail.

Monsieur le Professeur MOULINES m'a souvent fait profiter de ses connaissances dans des discussions, pour moi, très fructueuses. Sa participation à mon jury est une nouvelle marque de bienveillance dont je le remercie vivement.

A mon entrée au Laboratoire, Mademoiselle FRANÇOIS a bien voulu assumer la charge de "m'apprendre" la Recherche et l'Enseignement . Bon professeur, elle a su me donner le goût de ces deux activités. Je souhaite lui dire toute ma reconnaissance ainsi que le plaisir que j'ai eu de pouvoir collaborer avec elle à l'Ecole de Chimie.

Le thème de mes recherches m'a amené à prendre souvent pour modèles les travaux de Monsieur FILLIATRE. J'ai toujours trouvé auprès de lui une attention bienveillante et une assistance amicale qui m'ont beaucoup aidé à mener à bien ma tâche. Il sait combien je lui en suis reconnaissant.

Je remercie encore tous mes camarades Enseignants, Chercheurs, Personnels du Laboratoire de Chimie Appliquée et de l'Ecole de Chimie pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus et l'amitié qu'ils m'ont toujours manifestée.

Comment oublier enfin Mesdames BLANCHARD et DUPUY dont la souriante collaboration a rendu agréable la réalisation de ce mémoire.

Il y a une quinzaine d'années, KHARASCH a réalisé la synthèse directe d'esters et, donc, très facilement celle d'alcools par réaction des peresters avec des oléfines en présence de sels de cuivre.

Bien que la plupart des mécanismes réactionnels proposés aient fait intervenir des radicaux libres allyliques, la réaction de KHARASCH était remarquable en raison de sa spécificité. Effectuée avec des oléfines terminales, elle donnait, en effet, un seul des esters insaturés isomères possibles, la position de la double liaison n'ayant pas été modifiée.

Plus tard, dans notre laboratoire, LALANDE et FILLIATRE ont effectué la peroxydation de composés insaturés de la série terpénique par réaction avec les hydroperoxydes en présence de sels de cuivre. Après réduction, les produits de la réaction conduisaient à des mélanges d'alcools dans lesquels les isomères les plus stables du point de vue thermodynamique étaient prépondérants.

Disposant ainsi d'une base de comparaisons, nous avons entrepris l'étude de la réaction des peresters avec les mêmes substrats terpéniques, en présence des mêmes catalyseurs. L'observation, sinon d'une spécificité, du moins d'orientations nettes vers la formation des dérivés théoriquement les plus défavorisés, nous a conduit à envisager le mécanisme des substitutions et, en particulier, à rechercher quels phénomènes influencent les radicaux allyliques au point que ceux-ci ne sont plus "totalement libres".

Ayant constaté que les orientations antithermodynamiques ne sont le fait que de certains catalyseurs, nous avons été amenés à considérer

le problème sous l'angle des réactions d'oxydation ou de réduction (ne mettant qu'un électron en jeu) des ions de transition en milieu non aqueux.

Poursuivant les études en chimie de coordination, nous avons pu attribuer certaines orientations à la formation de complexes π-oléfiniques ou de complexes π-allyliques ainsi qu'à l'évolution de ces complexes. Pour vérifier quelques unes de nos hypothèses, nous avons réalisé la réaction des peresters avec des modèles, alcènes-1 ou -2, méthylène-cyclanes ou méthyl-1 cyclènes, différents des terpènes.

Bien que l'essentiel de notre étude ait ainsi porté sur l'activité catalytique de divers sels de métaux de transition, nous avons préféré diviser notre mémoire en différentes parties suivant la nature des substrats soumis à la "réaction avec les peresters". Nous avons adopté le plan suivant :

- 1ère PARTIE : ASPECTS GENERAUX DE LA REACTION DES PERESTERS AVEC LES OLEFINES EN PRESENCE DE SELS DE METAUX DE TRANSITION.

- IIème PARTIE : REACTION DU PERBENZOATE DE t-BUTYLE AVEC L'α-PINENE ET LE β-PINENE EN PRESENCE DE SELS METALLIQUES.

- IIIème PARTIE : REACTION CATALYSEE AVEC LE PERBENZOATE DE t-BUTYLE DE QUELQUES HYDROCARBURES INSATURES LINEAIRES OU CYCLIQUES

  A - Octène-1 et octène-2
  B - Méthylène-cyclohexane et méthyl-1 cyclohexène
  C - Carvomenthène

1ère PARTIE *

ASPECTS GENERAUX DE LA REACTION DES PERESTERS AVEC LES OLEFINES EN PRESENCE DE SELS DE METAUX DE TRANSITION

Bibliographie de la première partie : p. 53

A - GENERALITES SUR LES REACTIONS DES PERESTERS

Préparés, le plus souvent, par réaction des chlorures d'acide avec les hydroperoxydes en milieu pyridinique (1), les peresters répondent à la formule générale :

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - O - R'$$

On connaît des peresters dérivant de monoacides aliphatiques tels les peracétates (1) ou performiates (2), de monoacides aromatiques tels les perbenzoates (3) ou phénylperacétates (4) ou de monoacides éthyléniques tels les peracrylates ou les percrotonates (5). D'autres peresters dérivent de diacides tels les percarbonates (6) ou peroxalates (7) et d'acides minéraux tels les arylpersulfonates (8) ou les diperphosphates d'alcoyle (9).

Si le nombre des acides capables de donner des peresters est élevé, par contre, le groupement alkyle (R') est très souvent un groupement t-alkyle, surtout t-butyle (10). Une étude effectuée par FRANÇOIS, LALANDE et BEX (11) complétant des travaux de CRIEGEE (12), a montré que les peresters subissent des réactions de transposition en esters d'autant plus faciles que l'hydroperoxyde dont ils dérivent est moins acide. L'hydroperoxyde de t-butyle, assez acide pour donner des peresters stables, est ainsi très fréquemment utilisé. Parmi les peresters dérivant d'autres hydroperoxydes on trouve surtout des peresters de pinanyle (11) et de trans-décalyle (12).

Les réactions des peresters obéissent à deux schémas principaux.

Il peut se produire une scission hétérolytique de la liaison peroxydique donnant naissance à un anion et un cation. Cette coupure se produit surtout lorsque l'acide dont dérive le perester est un acide fort ([10]). Elle est suivie de transpositions, souvent très rapides, qui expliquent l'impossibilité de préparer certains peresters.

La scission homolytique présente un intérêt différent puisqu'elle donne naissance à deux radicaux libres capables d'initier des réactions radicalaires. Il faut toutefois penser qu'après la rupture de la liaison O - O, et souvent en même temps que celle-ci, se produisent des coupures de liaisons C - C . La multiplicité des radicaux ainsi engendrés ne simplifie pas l'interprétation théorique des résultats des réactions.

Pour avoir des schémas réactionnels simples et de bonnes possibilités d'utilisation en synthèse, il faut disposer de peresters peu aptes à subir des scissions polaires et, d'autre part, capables de donner des décompositions homolytiques univoques. Les peracétates et perbenzoates correspondent à des acides plutôt faibles (les pKa sont de l'ordre de 4 à 5 en milieu aqueux contre 0,1 par exemple, pour l'acide trichloracétique ([13]))et il est peu probable de leur voir subir des hétérolyses et des transpositions. Le perbenzoate, plus stable que le peracétate, est souvent préféré et on admet que l'interprétation des résultats obtenus avec lui peut être étendue aux autres peresters, à condition, pour ces derniers, de tenir compte des réactions secondaires spécifiques de chacun d'eux.

Dans la suite de notre travail, excepté pour quelques études particulières, le perbenzoate de t-butyle sera le perester choisi.

I) PREMIERES REACTIONS FAISANT APPEL AUX PERESTERS

Le perbenzoate de t-butyle a été préparé par MILAS et SURGENOR en 1946 ([3]).

Durant plusieurs années les seules études réalisées ont porté sur la décomposition thermique de ce perester assez stable dont le temps de demi-vie à 100°C est de l'ordre de 20 heures.

De nombreux auteurs ont ainsi constaté ([14]) que la température provoque l'homolyse du perester en deux radicaux libres.

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O^{\bullet} + (CH_3)_3C\text{-}O^{\bullet} \qquad (1)$$

En phase gazeuse ou en solution dans un milieu inerte, les radicaux t-butoxy donnent de l'acétone et des radicaux méthyle.

$$(CH_3)_3C\text{-}O^{\bullet} \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + CH_3^{\bullet} \qquad (2)$$

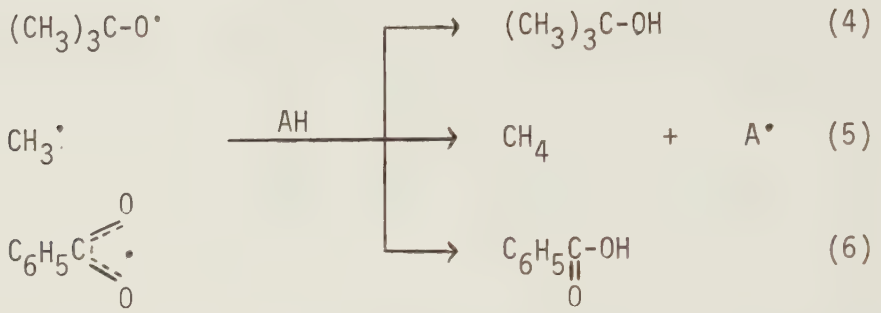
De la même façon, les radicaux benzoyloxy donnent des radicaux phényle et du gaz carbonique mais leur évolution est moins rapide que celle des radicaux t-butoxy car ils sont stabilisés par résonance.

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O^{\bullet} = C_6H_5C\begin{matrix}\overset{O}{\diagup}\\ \cdot \\ \underset{O}{\diagdown}\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + CO_2 \qquad (3)$$

Il existe d'ailleurs une possibilité de résonance du carboxyle avec le noyau aromatique ce qui explique une stabilité des radicaux benzoyloxy plus grande que celle des radicaux acétyloxy. Le choix d'un perbenzoate plutôt que d'un peracétate se trouve justifié par cette stabilisation qui apparaît bien établie après les mesures des énergies des réactions de décarboxylation des deux

types de radicaux ([15]). La décarboxylation du radical benzoyloxy est en effet légèrement endothermique (-4 kcal/mole) alors que celle du radical acétyloxy est plutôt exothermique (12 à 14 kcal/mole).

En solution, les radicaux peuvent réagir avec certains solvants ou avec des substrats possédant des atomes, en général d'hydrogène, labiles.



En raison de la stabilisation des radicaux benzoyloxy la réaction (6) n'intervient qu'avec quelques substrats dans lesquels l'atome d'hydrogène est extrêmement labile. C'est le cas, par exemple, de certains aldéhydes ou du chloroforme. On ne rencontre pas, de manière habituelle, la réaction des radicaux phényle avec le solvant ou le substrat car l'énergie nécessaire à la réaction (3) est plus grande que celle nécessaire à la réaction (6) et les radicaux phényle ont ainsi peu de chances de se former dans les conditions opératoires habituelles. Il faut malgré tout observer une certaine prudence dans la prévision du comportement des radicaux benzoyloxy, leur évolution dépendant d'un grand nombre de facteurs et restant très complexe ([16]).

Les réactions (4), (5) ou (6) présentent un bon intérêt pour initier des réactions radicalaires. Toutefois, le fait que la réaction (2) est exothermique ([14]) laisse prévoir quelques difficultés pour contrôler des décompositions autoaccélérées. D'autre part, l'homolyse du peroxyde de di-t-butyle ([17]) donne des radicaux t-butoxy et celle du peroxyde de

benzoyle ([18-19]) des radicaux benzoyloxy dans de meilleures conditions que lors de la scission thermique du perester. En effet, l'homolyse de chaque peroxyde donne deux radicaux identiques alors que celle du perester donne deux espèces radicalaires différentes. Si l'on reprend les théories de MAC BAY ([20]) qui admettent l'existence d'un champ de répulsion entre espèces semblables, on conçoit que les radicaux provenant de la scission du perester puissent évoluer et réagir entre eux alors que ceux venant de la scission d'un peroxyde ont moins de chances de se dimériser et restent disponibles pour initier d'autres réactions.

C'est essentiellement le fait que les peresters n'apportaient rien de nouveau par rapport aux hydroperoxydes ou aux peroxydes homologues pour initier des réactions radicalaires, joint aux difficultés rencontrées dans la préparation de ces composés assez peu stables qui a fait un peu négliger leur étude pendant plusieurs années.

II) DECOMPOSITIONS CATALYSEES PAR LES SELS METALLIQUES

C'est KHARASCH qui, en 1957, a remis les peresters en lumière en signalant que, si leur décomposition est catalysée par certains sels métalliques, les réactions sont notablement accélérées et simplifiées.

Depuis l'interprétation théorique donnée par HABER et WEISS ([21-22]) aux travaux de FENTON, on sait que la décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être induite par la présence d'ions ferreux ou plus exactement par un système oxydo-réducteur et que cette décomposition donne naissance à des radicaux libres $HO^{\bullet}$ et $HOO^{\bullet}$ ([23]).

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$$

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HOO^{\bullet}$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HOO^{\bullet}$$

$$HOO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + HO^{\bullet}$$

Un certain nombre de travaux ont montré par la suite que le peroxyde de benzoyle peut être réduit par des sels de cuivre ([24]), de fer ([25]) et même de mercure ([26]) ou d'antimoine ([27]) pris dans leur degré d'oxydation le plus bas.

Vers 1950 KHARASCH observait que la décomposition des hydroperoxydes peut être induite par un ion métallique capable de perdre un électron donc d'être oxydé ([28-29-30]).

$$ROOH + M^{n+} \longrightarrow RO^{\bullet} + OH^{-} + M^{(n+1)+} \qquad (7)$$

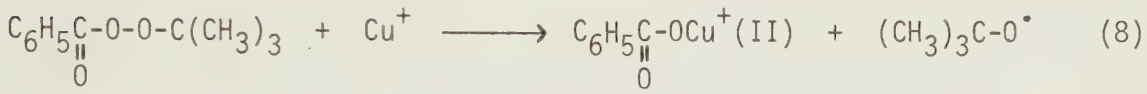
Quelques études ont permis de déterminer que les ions des métaux de transition, dans leur degré d'oxydation minimal, sont les meilleurs catalyseurs. Un ordre d'activité catalytique pour la décomposition des hydroperoxydes pouvait même être proposé ([31]).

$$Co > Mn > Cu >> Ni > Fe \geq Zn$$

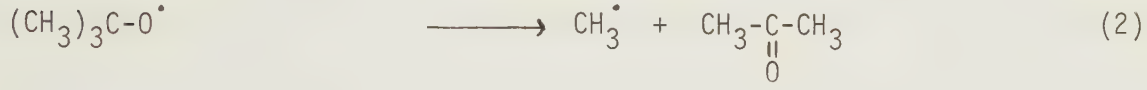
Dans le même temps d'autres auteurs observaient le même type de décomposition des hydroperoxydes en milieu aqueux ([32-33-34]) . Ils signalaient qu'en solution dans un hydrocarbure, la décomposition est moins rapide que dans l'eau mais reste très nettement plus rapide que la décomposition thermique.

La possibilité d'induire la décomposition des hydroperoxydes par des systèmes oxydo-réducteurs était ainsi bien connue et des applications industrielles dans la fabrication de certains caoutchoucs synthétiques

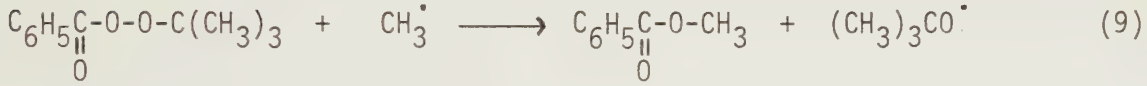
avaient même été trouvées ([35]) lorsque KHARASCH et SOSNOVSKY ([36]) ont tenté de réaliser la décomposition du perbenzoate de t-butyle dans un solvant inerte, le benzène, contenant des quantités catalytiques de sel cuivreux. Ils ont observé que la réaction conduit à la formation de benzoate de méthyle et d'acétone et ont proposé un mécanisme de réaction en chaîne pour expliquer la formation de ces produits ([37]).



(8)

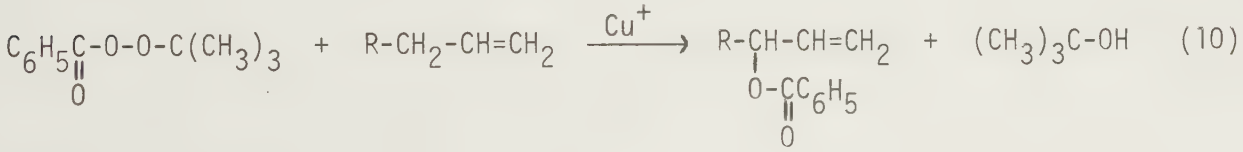


(2)



(9)

Connaissant l'aptitude des radicaux t-butoxy à enlever un atome d'hydrogène à certains substrats (réaction 4), l'étape logique suivante devait consister à effectuer la décomposition catalysée du perester dans un solvant réactif. KHARASCH et SOSNOVSKY ont réalisé la décomposition du perbenzoate de t-butyle dans des oléfines contenant en suspension le chlorure ou le bromure cuivreux ([38]). Ils ont constaté qu'il se produit une réaction de substitution permettant d'introduire directement une et une seule fonction ester dans la molécule de substrat. L'atome d'hydrogène substitué est un atome "activé" en raison de sa position sur un carbone en α de la double liaison.



(10)

III) DIVERSES REACTIONS DES PERESTERS EN PRESENCE DE SELS METALLIQUES

La découverte par KHARASCH de cette réaction simple au cours de laquelle un groupement acyloxy remplace un atome d'hydrogène "activé" du substrat a suscité un grand intérêt. De très nombreuses substances ont été soumises à la "réaction avec les peresters". Une condition nécessaire à la substitution est que la molécule de substrat possède un atome d'hydrogène labile que les radicaux t-butoxy peuvent arracher.

C'est ainsi, qu'à côté des oléfines, les hydrocarbures aromatiques contenant des hydrogènes benzyliques réagissent avec les peresters pour donner des esters ([39-40]) . Des substitutions du même type ont été effectuées avec des alcools primaires ou secondaires ([41]), des aldéhydes ([40]), des esters ([40]) ou des éthers ([42]). Des résultats encore comparables ont été obtenus avec des composés hétéroatomiques linéaires ou cycliques ([43-44-45]).

B - SPECIFICITE DE LA REACTION CATALYSEE DES PERESTERS AVEC LES OLEFINES TERMINALES

Parmi les observations de KHARASCH, la plus surprenante est la spécificité de la réaction catalysée des peresters avec les oléfines terminales.

De manière générale, une réaction radicalaire effectuée avec un composé oléfinique conduit à un mélange d'isomères ([46-47-48-49]). L'arrachement d'un atome d'hydrogène donne un radical allylique et, lors de la substitution par un groupe benzoyloxy, les deux isomères attendus sont les esters en position 1 et 3.

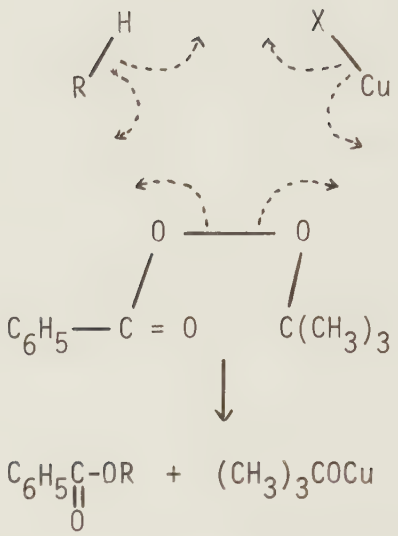
$$\overset{3}{R\text{-}CH_2}\text{-}\overset{2}{CH}\text{=}\overset{1}{CH_2} \longrightarrow R\text{-}\dot{C}H\text{-}\dot{C}H\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow R\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}CH\text{=}CH_2 \quad \text{et} \quad R\text{-}CH\text{=}CH\text{-}\underset{|}{C}H_2$$

KHARASCH a indiqué que, lors de la réaction du perbenzoate de t-butyle avec un certain nombre d'oléfines terminales, en présence de sels de cuivre, on obtient seulement l'ester en position 3. Au moins en apparence, le radical allylique n'intervient pas ([37]).

En dépit de quelques incertitudes sur la position de la fonction ester lors de la substitution d'oléfines non terminales, ce problème de la spécificité présentait un grand intérêt. Il a justifié de nombreuses études qui, à côté d'applications en synthèse, par exemple dans le domaine des stéroïdes ([24]), on abouti à un grand nombre d'hypothèses sur le mécanisme réactionnel.

I) MECANISME CONCERTE ET REACTION EN CHAINE

Le premier mécanisme proposé ([37]) faisait appel à une réaction concertée du perester, de l'oléfine et du catalyseur.



$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OR \;+\; (CH_3)_3COCu \;+\; XH$$

Ce mécanisme expliquait l'absence de radical allylique intermédiaire mais ne rendait pas compte de la formation, parallèle à celle de l'ester, d'alcool t-butylique. Les mêmes auteurs proposaient alors un mécanisme de réaction en chaîne capable d'expliquer la formation de tous les produits.

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \;+\; Cu^+ \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OCu^+(II) \;+\; (CH_3)_3C\text{-}O^\bullet \qquad (11)$$

$$(CH_3)_3C\text{-}O^\bullet \;+\; RH \longrightarrow (CH_3)_3C\text{-}OH + R^\bullet \qquad (2)$$

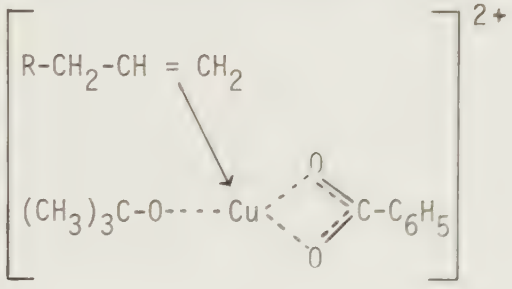
$$R^\bullet \;+\; C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OCu^+(II) \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OR \;+\; Cu^+ \ldots \qquad (12)$$

Le seul inconvénient de ce mécanisme était l'absence de justification de la spécificité. En effet, le passage par un radical libre dérivant de l'oléfine implique l'existence du radical allylique et, donc, l'obtention du couple des esters isomères.

II) LE COMPLEXE DE DENNEY ([50])

En étudiant la réaction catalysée du perbenzoate de t-butyle marqué (^{18}O au carbonyle) avec le cyclohexène, DENNEY et ses collaborateurs devaient montrer que les deux atomes d'oxygène du groupement benzoyloxy sont équivalents et que le mécanisme concerté est donc incorrect.

S'appuyant sur le fait que, lors de la réaction du perester avec le phényl-3 propène deutérié, l'effet isotopique (K_H/K_D = 4,3) diffère nettement de celui résultant d'un simple arrachement d'hydrogène par un radical t-butoxy (K_H/K_D = 2,7 ([51])) ils devaient admettre que les radicaux t-butoxy ne sont pas totalement libres et proposer un intermédiaire de réaction complexe.



Quelques années plus tard, DENNEY abandonnait cette hypothèse en constatant que la migration de la double liaison intervient de manière prépondérante (80 %) lors de la réaction du triméthyléthylène ou du tétraméthyléthylène ([52]). Il faut d'ailleurs noter que l'abandon de la théorie du complexe intermédiaire est liée à un résultat expérimental nouveau que rien ne vient justifier. La migration de la double liaison s'effectue vers l'extrémité de la chaîne carbonée et ce phénomène, que l'on retrouve souvent lors de la réaction des oléfines non terminales avec les peresters, est en contradiction avec le fait que les composés à double liaison terminale sont moins stables que les composés à double liaison dans la chaîne ([53]).

Le complexe intermédiaire n'explique pas beaucoup de résultats mais il introduit l'idée importante d'une restriction à la liberté des

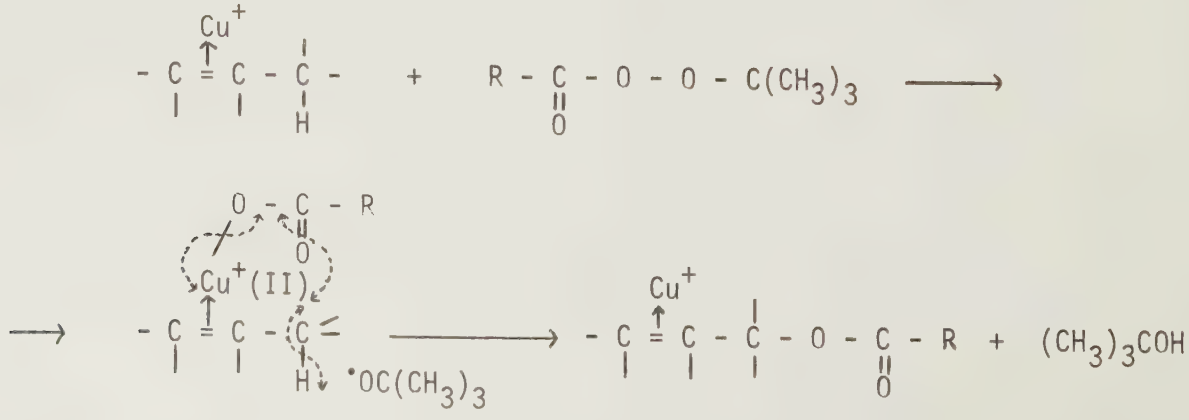
radicaux liée peut être à la formation de complexes avec le catalyseur.

III) AUTRES APPROCHES THEORIQUES

a) BERGLUND et LAWESSON ([54]), en réalisant une étude par résonance paramagnétique électronique de la réaction du perbenzoate de t-butyle avec le dioxanne-1,4, en présence de sels cuivreux ou de sels cuivriques, ont montré que l'existence d'ions cuivriques dans le milieu n'est que passagère et que ces ions ne sont présents à chaque instant qu'à l'état de traces. Un complexe du type de celui de DENNEY ne peut donc constituer un intermédiaire acceptable et pour ces auteurs tout mécanisme, faisant ou non intervenir un complexe, doit tenir compte de l'alternance de valence Cu^{+}/Cu^{2+} pour le catalyseur.

b) CROSS et WHITHAM ([55]), obtenant seulement l'ester en position axiale en 2 par réaction du méthylène-1 t-butyl-4 cyclohexane en présence de chlorure cuivreux, ont supposé le passage par un complexe intermédiaire tout en admettant qu'un mécanisme radicalaire pouvait aussi expliquer leur résultat.

c) BECKWITH et EVANS ([24]), pour justifier la spécificité des réactions, ont fait intervenir une stabilisation de la double liaison par formation d'un complexe de l'oléfine et du sel cuivreux avant la réaction avec le perester.



Cette explication présente quelques points fragiles ne serait-ce que parce qu'elle se rapproche du mécanisme concerté dont on a montré qu'il ne convenait pas. Elle fait appel toutefois à une propriété importante du sel cuivreux, celle de former des complexes de type π avec les oléfines. Cette aptitude des ions cuivreux est connue ([56-57-58-59]) et l'établissement de complexes π ne peut être absolument exclue. L'existence de complexes du même type avec le sel cuivrique est, par contre, plus discutable.

IV) MECANISME DE REACTION EN CHAINE DE KOCHI

Tous les mécanismes proposés apportaient des détails importants mais ils étaient souvent en contradiction les uns avec les autres et finalement ne donnaient pas une explication très nette des résultats.

En 1962, KOCHI tentait de donner un schéma général de la réaction des peresters. S'appuyant sur le fait que les réactions du perbenzoate de t-butyle avec les trois n-butènes en présence de sels cuivreux donnent un même mélange d'esters de butényle dans des proportions indépendantes de l'oléfine utilisée ([60]), KOCHI a supposé que la spécificité de la réaction des peresters n'était qu'exceptionnelle. N'ayant plus à expliquer une orientation particulière des substitutions il a pu proposer un mécanisme de réaction en chaîne ([61]) analogue à celui qu'avait déjà donné KHARASCH.

$$XOOY + Cu^{I} \longrightarrow XOCu^{II} + YO^{\bullet} \qquad (13)$$

$$YO^{\bullet} + RH \longrightarrow YOH + R^{\bullet} \qquad (14)$$

$$R^{\bullet} + XOCu^{II} \longrightarrow XOR + Cu^{I} \ldots \qquad (15)$$

Une étude plus détaillée de chacune des trois étapes va nous montrer les possibilités de généralisation du mécanisme Nous verrons qu'il est nécessaire de faire intervenir d'autres éléments pour expliquer tous les résultats mais que le processus ainsi décrit reste la meilleure base de travail.

C - MECANISME DE REACTION EN CHAINE

Le mécanisme général proposé par KOCHI ([61]), et qui est maintenant admis par la plupart des auteurs, fait procéder la réaction par séquences de trois étapes.

Chaque séquence comporte une étape de réduction du perester par le catalyseur et une étape d'oxydation de radicaux libres par la forme oxydée du catalyseur. Entre celles-ci s'intercale un transfert de chaîne, de nature radicalaire, d'un radical t-butoxy au substrat.

A la fin de chaque séquence le catalyseur est régénéré, au moins en majeure partie, permettant le début d'une nouvelle séquence. Le processus rejoint ainsi celui d'une réaction en chaîne. Si le résultat global de la réaction est la somme d'un grand nombre de séquences, il semble bien que les interprétations théoriques que l'on en tire soient correctes puisque l'on ne trouve pas d'exemple de différences entre des résultats partiels et le résultat final d'une même réaction. Il serait seulement un peu dangereux d'essayer de justifier des résultats expérimentaux à partir d'études cinétiques portant sur l'ensemble de la réaction. Des études cinétiques peuvent être réalisées, dans des conditions nettement définies, sur chacune des étapes et apporter des informations intéressantes. L'étude cinétique d'une séquence est déjà plus délicate puisque l'on ne sait pas, le plus souvent, quelle est l'étape qui impose sa vitesse. Pour la réaction globale, à moins de choisir des conditions opératoires tout à fait particulières, il est difficile de penser que les données cinétiques peuvent être obtenues en faisant la somme d'un grand nombre de valeurs partielles, même identiques. Du reste, ce sont de telles études qui ont conduit DENNEY ([50]) à proposer un complexe intermédiaire peu vraisemblable ou BARNARD et YANG ([62]) à admettre un processus termoléculaire assez douteux faisant intervenir simultanément le perester, le catalyseur et le substrat.

L'étude de chaque étape d'une séquence permet d'approfondir la connaissance du mécanisme réactionnel et d'obtenir des enseignements utiles si l'on veut prévoir ce que l'on peut attendre de la réaction des peresters avec les oléfines en présence de sels métalliques.

I) REDUCTION DU PERESTER PAR LE SEL METALLIQUE

La première étape d'une séquence de réaction consiste en la réduction du perester par le sel métallique. De nombreux travaux ont montré que beaucoup de sels métalliques, pris dans leur degré d'oxydation le plus bas, sont des réducteurs suffisamment efficaces. Il faut toutefois distinguer, entre les ions métalliques, ceux qui ont un potentiel favorable à l'échange de deux électrons et ceux pour lesquels l'échange d'un seul électron est plus facile. Les réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir des composés organiques procèdent, le plus souvent, par échange d'un seul électron et conduisent à la formation de radicaux libres ([63]). Ce mode de réaction semble bien être le seul qui intervienne lors de la réduction des composés peroxydiques.

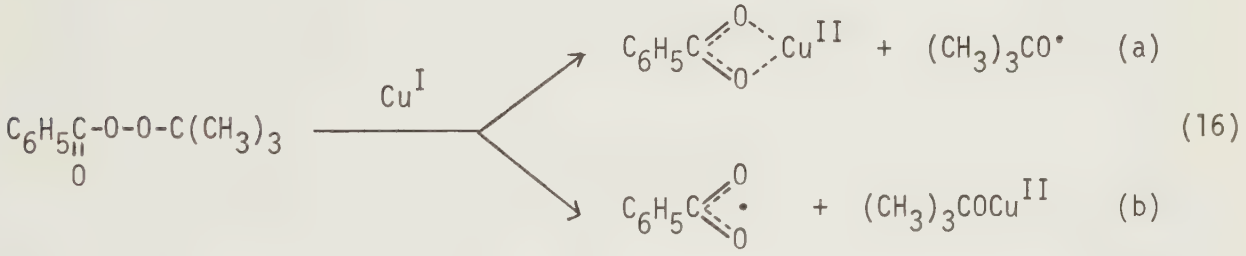
* a) Mode de scission du perester

Depuis les conclusions de HABER et WEISS ([22]) ou, plus tard, celles de KHARASCH ([37]), on sait que la scission du composé peroxydique ne donne pas naissance à un couple de radicaux libres lorsqu'elle est induite par un sel métallique. En effet, contrairement à ce qui se passe après une scission homolytique thermique, on ne constate pas la présence simultanée de deux espèces radicalaires différentes. La décomposition catalysée d'un perester donne naissance à un seul radical libre et, comme la scission de la liaison O-O est liée au gain d'un électron, certains auteurs ont pu considérer le groupement autre que le radical libre comme un anion. Il est beaucoup plus vraisemblable, surtout dans la mesure où l'on ne peut expliquer la formation des produits de réaction en faisant intervenir un quelconque processus d'attaque nucléophile, de considérer ce groupement comme lié au sel métallique.

Pour éviter d'avoir à préjuger de la nature de la liaison, on a pris l'habitude d'indiquer, à côté du symbole chimique du catalyseur, non pas la valence mais le degré d'oxydation ou, exactement, le nombre de groupements ou atomes liés au métal ([64]). Ainsi écrit-on, lorsque le catalyseur est un halogénure cuivreux : $XOOY + Cu^{I} \longrightarrow XOCu^{II} + YO^{\cdot}$

Récemment EMMANUEL ([65]) a confirmé l'association de l'ion métallique avec l'une des espèces formées lors de la réduction. Suivant cet auteur il y a formation, dans un premier temps, d'un complexe du catalyseur et du composé peroxydique. La décomposition de ce complexe donne des radicaux alcoxy et une association - quelquefois un composé stable bien défini - du métal avec la fraction qui a capté l'électron supplémentaire.

Dans ces conditions, et si nous reprenons l'exemple du perbenzoate de t-butyle, il peut subsister une ambiguité entre deux modes de réduction.

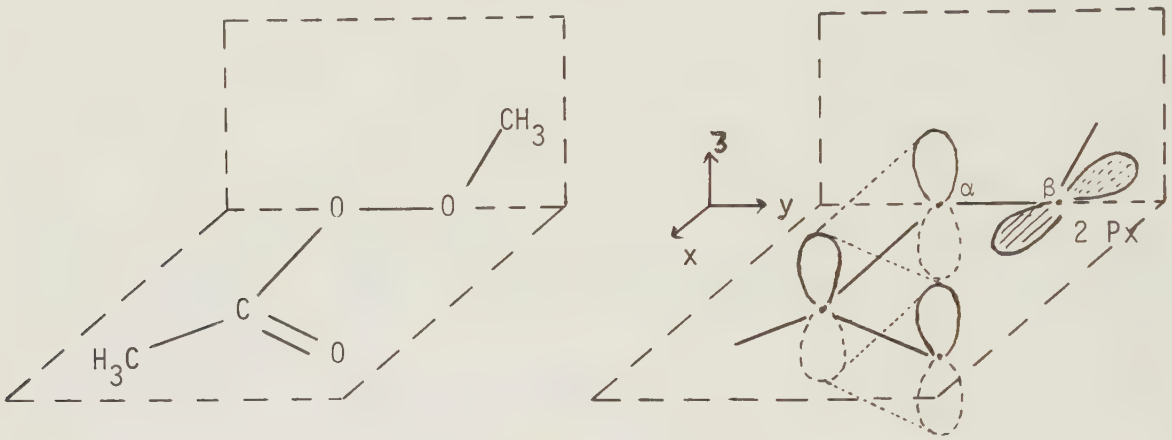


(16)

Pour lever cette ambiguité on dispose des travaux de BECKWITH et EVANS ([24]) sur la décomposition catalysée dans un solvant mauvais donneur d'hydrogène. Ces auteurs ont observé que le rapport des quantités d'alcool t-butylique et d'acétone ne dépend pas du catalyseur et qu'aucun produit de réaction ne peut venir d'une quelconque évolution de radicaux libres benzoyloxy. La conclusion de ces résultats est la certitude que ce sont les radicaux t-butoxy qui sont libres à un moment de la réaction.
D'autre part, LAWESSON et SOSNOVSKY ([14]) ou KOCHI ([61]) ont précisé que la voie (16a) est plus favorisée du point de vue thermodynamique.

Si l'on désire approfondir la connaissance du processus de scission

il faut examiner les travaux de YONEZAWA, KATO et YAMAMOTO ([66]). Par des calculs de densité électronique sur les atomes et les liaisons, la structure des peracides et des peresters a pu être déterminée. Les peresters envisagés sont en fait ceux de méthyle, mais les auteurs pensent que les calculs sont les mêmes pour les autres types, en particulier les peresters de t-butyle.



L'orientation du carbonyle vers l'intérieur confirme les résultats de SILBERT ([67]) obtenus par des mesures de moments dipolaires des peroxydes de diacyle.

Au point de vue des répartitions électroniques, les liaisons C = O et C - O ont un caractère net de liaison π, alors que les orbitales 2Px de O_β, sans interaction avec les autres orbitales, peuvent être considérées comme des paires isolées. Enfin, alors que O_β est plus chargé négativement que O_α, l'orbitale vide de plus basse énergie est une orbitale $P\sigma$ antiliante localisée entre les deux oxygènes. L'énergie de cette orbitale étant plus faible que pour nombre d'autres composés, on explique l'aptitude particulière des composés peroxydiques à accepter un électron.

Ces résultats amènent à la conclusion que les peresters peuvent réagir avec les agents nucléophiles. Ils peuvent surtout capter un électron dont la présence dans l'orbitale antiliante $P\sigma$ affaiblira la liaison O-O jusqu'à la rupture libérant le radical libre, pour nous, $(CH_3)_3CO^\bullet$.

* b) Intervention du sel métallique. Importance des métaux de transition.

Bien que l'on ne dispose pas de certitude absolue sur le comportement du catalyseur, il est hors de doute que l'ion métallique doive posséder, entre deux degrés d'oxydation immédiatement voisins, un potentiel d'oxydo-réduction compatible avec une réaction de transfert d'un seul électron. Beaucoup, parmi les ions des métaux de transition, présentent des potentiels convenables mais il ne semble pas que l'activité catalytique puisse être directement associée à cette propriété.

Dans leur définition, les éléments de transition sont ceux dont la couche électronique périphérique est une couche d (ou f) plus ou moins remplie. En fait, du point de vue chimique, il faut considérer comme métaux de transition tous les éléments qui, à un quelconque état d'oxydation, présentent une couche électronique externe d ([68]). C'est le cas en particulier du cuivre ($3\,d^{10}$, $4\,s^{I}$) qui possède une configuration d^{10} ou d^{9} aux degrés d'oxydation I ou II.

L'activité catalytique des ions de métaux de transition peut trouver une explication dans la nature même de leurs composés. "On peut considérer un composé d'un métal de transition comme un assemblage d'atomes ou d'ions individuels, perturbés par leur voisinage immédiat, mais qui n'interagissent que faiblement" ([69]). L'ion métallique est entouré, dans une structure géométrique, par des molécules ou des ions complexants ("ligandes"). Le complexant possède en général un doublet électronique orienté, dans le complexe, vers l'ion central. Les liaisons du métal au complexant sont des coordinations dans lesquelles interviennent les orbitales d et la symétrie particulière de ces orbitales impose aux assemblages des structures géométriques, tétraédriques par exemple ou, le plus souvent, octaèdriques. Bien que les exceptions soient nombreuses, le métal tend à s'entourer d'un nombre de coordinats tel que la configuration électronique de l'ensemble se rapproche de celle (à 18 électrons) du gaz rare le plus voisin ([70]).

En fonction de ces quelques données on comprend mieux que les ions des métaux de transition soient aptes à capter ou à céder facilement un seul électron. D'autres métaux, pourtant capables de se lier par covalence aux composés organiques (mercure, magnésium ...) ne se prêtent pas aisément à ce transfert d'électron qui apparaît comme l'une des caractéristiques importantes de la chimie des métaux de transition.

Comme une conséquence de cette particularité, on peut penser que la comparaison des activités catalytiques des métaux de transition devra tenir compte de la plus ou moins grande aptitude au transfert d'un électron plutôt que du potentiel d'oxydo-réduction. Ce dernier découle en effet, lui aussi, d'un transfert d'électron plus ou moins facile et il peut être influencé par différents facteurs.

α) Influence du degré d'oxydation du catalyseur

La réduction par déplacement d'un seul électron suppose que le métal de transition puisse exister, dans des composés, sous deux degrés d'oxydation voisins, même si le composé correspondant à l'un de ces états n'a qu'une durée de vie limitée.

L'examen des configurations électroniques des éléments de la première série de transition (Tableau I) montre que tous, sauf le cuivre et le chrome, peuvent perdre leurs deux électrons 4s, de plus haute énergie, et que, dans leurs composés, ils se trouveront habituellement au degré d'oxydation II. Le cuivre peut perdre son électron 4s et on le rencontre au degré d'oxydation I. Le chrome constitue un cas particulier, son état le plus favorable étant le degré d'oxydation III.

Les potentiels d'ionisation, rapportés dans le tableau II, permettent d'expliquer qualitativement l'exception constituée par ce dernier élément et d'envisager quels éléments peuvent se présenter dans des états d'oxydation différents des états habituels. Comme celui des premiers métaux de la série, le troisième potentiel d'ionisation du chrome est assez bas ce qui explique que cet élément se rencontre plutôt sous le degré d'oxydation III. Le degré II est peu probable et on peut déjà penser que le chrome

n'existant facilement que dans un état, ses sels seront de mauvais catalyseurs. Pour une raison opposée, le nickel sera, lui aussi, un mauvais catalyseur, la valeur élevée du troisième potentiel d'ionisation ne permettant d'envisager une stabilisation que pour les seuls composés de Ni^{II}.

En poursuivant l'examen des tableaux, on constate que le fer doit pouvoir passer assez facilement aux degrés d'oxydation II et III et que cette propriété doit être moins marquée pour le manganèse et le cobalt. Nous verrons par la suite que d'autres phénomènes interviennent et que l'on ne peut considérer les indications des deux tableaux que comme des informations approximatives.

Le cuivre, avec un troisième potentiel d'ionisation élevé, n'existera facilement que sous les degrés d'oxydation I et II.

Nous constatons ici que cet élément se distingue des autres et nous pensons que ses particularités justifient son utilisation par la plupart des auteurs encore que la découverte de ses propriétés spécifiques ait été, semble-t-il, exclusivement expérimentale.

Tableau I

Configurations électroniques des éléments de la série de transition 3d

		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2
23	V	2	2	6	2	6	3	2
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2
27	Co	2	2	6	2	6	7	2
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1

Tableau II

Potentiels d'ionisation, en électrons-volts, des métaux de transition de la première série ([69])

1ev = 23,05 kcal

	Premier	Deuxième	Troisième
Ca	6,11	11,87	51,21
Sc	6,56	12,80	24,75
Ti	6,83	13,57	27,47
V	6,74	14,65	29,31
Cr	6,76	16,49	30,95
Mn	7,43	15,64	33,69
Fe	7,90	16,18	30,64
Co	7,86	17,05	33,49
Ni	7,63	18,15	35,16
Cu	7,72	20,29	36,83
Zn	9,39	17,96	39,70

Les auteurs des premiers travaux sur la décomposition des composés peroxydiques catalysée par les sels de cuivre ont souligné que la décomposition se produit aussi bien en présence d'un sel cuivreux qu'en présence d'un sel cuivrique. Ce phénomène, apparemment incompatible avec l'hypothèse d'une première étape de réduction du perester, a été expliqué par FUEST ([71]). Il suffit de penser que l'on opère à une température assez élevée pour qu'une scission homolytique du perester intervienne, donnant naissance à des radicaux libres t-butoxy. Le transfert de chaîne au substrat va créer des radicaux alkyle capables de réduire des ions cuivriques que l'on aurait introduit comme catalyseur. Cette réduction donnera naissance à

des ions cuivreux et le processus de décomposition catalytique pourra s'amorcer.

KOCHI ([72]), qui est arrivé à la même conclusion, a rapporté que la température ne facilite la réaction que lorsque le catalyseur est un sel cuivrique ou un sel cuivreux insoluble. Il a admis que la température diminue la durée d'une phase d'initiation que nous pensons pouvoir rapprocher de la formation du complexe intermédiaire proposé par EMMANUEL ([65]). On n'observe pas de semblable phase d'initiation lorsque le catalyseur est un sel cuivreux soluble (dans l'acétonitrile par exemple) ou un mélange d'un sel cuivrique soluble et de cuivre métallique. Dans ce dernier cas, l'équilibre de dismutation ($2Cu^{+} \leftrightarrows Cu^{2+} + Cu^{\circ}$) justifie la présence d'ions cuivreux. L'addition d'halogènes au milieu ou simplement la présence d'oxygène ralentissent la réaction en éliminant le catalyseur par oxydation en ions cuivriques.

β) Influence de la solubilité du catalyseur

La réaction est aussi bien catalysée par des sels cuivreux que par des sels cuivriques mais, alors que les derniers sont souvent solubles dans le milieu organique, les premiers sont en règle générale insolubles. Il ne nous semble pas pourtant que l'on ait affaire à un processus de catalyse hétérogène. Nous pensons simplement que même une très faible quantité de sel cuivreux entrant en solution est capable d'assurer les premières étapes des séquences de réaction.

Dans une étude de décomposition catalysée, à basse température, par des mélanges de composés cuivriques et de cuivre métallique ([73]), KOCHI a observé que le système de catalyse homogène est sous l'étroite dépendance du solvant et, surtout, qu'il diminue nettement le rendement final en ester. Les réactions parasites sont bien représentées par la possibilité qu'ont des ions Cu^{I}, présents en grande quantité, de réduire les radicaux t-butoxy pour donner des complexes de type $(CH_3)_3COCu^{II}$.

γ) Transfert de l'électron du sel métallique au perester

Le perester est apte à capter un électron et certains sels métalliques capables de céder cet électron. Toutefois, et bien que l'électron ait pu être considéré comme le radical le plus simple ([74]), il est peu vraisemblable qu'un électron quitte le sel métallique, soit solvaté dans le milieu réactionnel et enfin rencontre le perester et se fixe sur lui.
La chimie de composés non organiques nous enseigne que l'état de transition du transfert d'un électron peut être décrit de deux manières ([75]). L'état de transition peut résulter de l'arrivée à un même niveau énergétique des deux espèces oxydante et réductrice, chacune d'elles conservant intacte sa sphère de coordination ("outer-sphere reaction"). Cet état de transition peut aussi bien être constitué par un composé transitoire dans lequel les deux espèces sont liées par un pont (un coordinat de l'une des espèces) qui assure le passage de l'électron ("inner sphere reaction").

Dans le premier cas l'électron est "transporté" par les coordinats, donc par le milieu, et la condition première est que ces coordinats soient bons conducteurs. De plus, un tel processus suppose que chacune des espèces change peu de configuration électronique après le transfert d'électron pour que l'énergie de réorganisation soit faible. Il ne nous semble pas qu'un transfert de ce type puisse intervenir lorsque le solvant est un hydrocarbure et surtout alors que fort peu de l'un des composés, ici le sel métallique, se trouve en solution.

Dans le second cas, l'évolution à partir du complexe intermédiaire se traduit souvent par le transfert sur l'espèce oxydée de l'atome ou du groupe qui a assuré le pontage. Le processus d'oxydo-réduction s'apparente alors à un processus de substitution dans la sphère de coordination de l'espèce oxydée ([76]). La faible quantité de sel métallique en solution n'apparaît plus comme un gros handicap dans la mesure où l'effet de cage capable de séparer les deux espèces antagonistes est faible. Les réactions de tranfert d'un électron avec passage par un "complexe activé" sont très rapides et, en fait, très proches de réactions sous contrôle de la diffusion ([77]).

Si nous essayons d'adapter ces considérations à la réduction du perester, il est concevable que le groupement benzoyloxy, peut-être grâce à la présence des orbitales π du carboxyle, puisse servir de pont pour le transfert de l'électron du sel métallique vers l'orbitale vacante de la liaison O-O. Nous avons déjà prévu la rupture de la liaison O-O et la formation du radical libre t-butoxy. Le groupement benzoyloxy, pour sa part, restera dans la sphère de coordination de l'ion métallique dont il sera devenu un coordinat.

* c) Conclusions

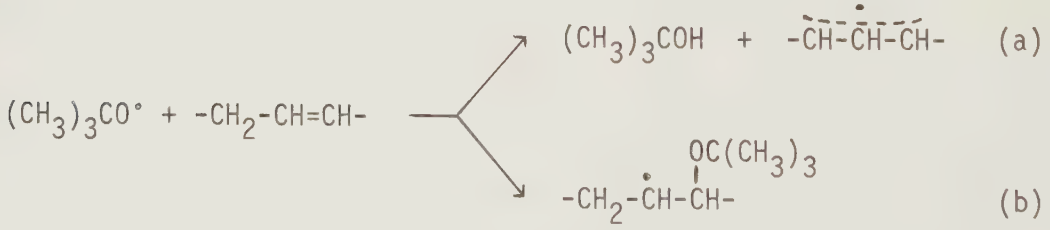
La première étape des séquences de réaction est bien un transfert d'un électron du catalyseur au perester. Nous ne reviendrons pas sur l'importance des métaux de transition dans cette étape mais il faut souligner que la formation du radical libre t-butoxy apparaît liée à l'association du sel métallique et du groupement benzoyloxy. L'utilisation du catalyseur sous la forme d'un complexe stable nous apparaît comme,peut-être,préjudiciable à cette association. Les coordinats jouent des rôles très diversifiés dans l'activité catalytique de l'ion métallique ([78]) et on conçoit que la substitution d'un complexant assez fort par le groupement benzoyloxy reste assez aléatoire. Nous pensons également que l'utilisation de catalyseurs très peu solubles, en général des halogènures de métaux de transition dans le degré d'oxydation le plus bas, donne l'assurance que les radicaux t-butoxy échappent à l'influence du catalyseur et sont ainsi libres pendant un temps suffisant pour que la seconde étape, soit la phase radicalaire de transfert de chaîne, puisse se réaliser dans de bonnes conditions.

II) ETAPE RADICALAIRE - TRANSFERT DE CHAINE DU RADICAL t-BUTOXY AU SUBSTRAT

La première étape permet la formation de radicaux t-butoxy et on peut prévoir que ces radicaux vont avoir des interactions avec le substrat d'autant plus importantes que celui-ci est utilisé comme solvant. WALLING ([79]) a montré que la recombinaison des radicaux alcoxy est une réaction très rapide se rapprochant d'un processus sous le contrôle de la diffusion hors de la "cage de solvant". Dans la mesure où l'interaction avec le solvant se produit de préférence à une recombinaison, on peut assurer que le transfert de chaîne du radical t-butoxy au solvant est un processus rapide qui n'est pas affecté par la très faible concentration en radicaux à chaque instant de la réaction. La phase radicalaire de la séquence à trois étapes pour la réaction reste ainsi tout à fait plausible.

a) Addition sur la double liaison et arrachement d'hydrogène

Lorsque le substrat est un alcène on peut imaginer deux possibilités de transfert de chaîne, soit l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique (a) soit une addition sur la double liaison (b).



L'importance de l'addition par rapport à l'arrachement dépend de la nature du substrat. Les oléfines conjuguées ont tendance à additionner le radical alcoxy pour donner un radical allylique ([61]). Lors de la réaction avec les oléfines non conjuguées, il se forme souvent autant d'alcool t-butylique que de dérivés de substitution et on a seulement signalé l'obtention de

produits dérivant d'éthers, en très faibles quantités, dans des conditions particulières ([80]). Le transfert par addition ne se produit donc pas et ceci s'explique en considérant que la compétition entre addition et arrachement d'hydrogène dépend aussi de la nature du radical attaquant. WALLING et THALER ([81]) ont montré que le radical t-butoxy présente une aptitude particulière à l'arrachement d'hydrogène. La vitesse de l'attaque allylique par $(CH_3)_3CO^\bullet$ est trente fois supérieure à la vitesse de l'addition, alors que les vitesses sont égales dans le cas des radicaux peroxy et que l'addition prédomine pour $CH_3^\bullet$, $CCl_3^\bullet$ ou $Cl^\bullet$. Cette propriété particulière des radicaux t-butoxy reste mal expliquée d'autant que des radicaux tels que $CH_3^\bullet$ ou $Cl^\bullet$ ont des valeurs énergétiques pour l'arrachement d'hydrogène analogues à celles de $(CH_3)_3CO^\bullet$:

$D_{(CH_3)_3CO-H}$ = 104 kcal/mole ([82]), D_{CH_3-H} = 103,8 kcal/mole ([83]) et

D_{Cl-H} = 102,2 kcal/mole ([84]).

Sans en donner les raisons, nous pouvons seulement prévoir que les radicaux t-butoxy réagiront avec les oléfines essentiellement par arrachement d'hydrogène en α de la double liaison.

* b) Arrachement d'hydrogène et scission en β

Nous avons déjà signalé une possibilité, assez importante puisqu'il n'y a pas stabilisation par résonance, de scission des radicaux t-butoxy en acétone et radicaux méthyle. Toutefois, WALLING et WAGNER ([85]) ont indiqué que la scission en β est facilitée dans les milieux polaires ou polarisables mais que, dans les milieux non polaires, l'énergie d'activation pour cette scission est de l'ordre du double de l'énergie d'activation pour l'arrachement d'hydrogène (10,5 kcal/mole contre 5 kcal/mole).
D'autre part, WALLING et PADWA ([86]) en travaillant avec le cyclohexane, assez mauvais donneur d'hydrogène, ont trouvé une vitesse d'arrachement cinquante

fois supérieure à celle de la scission en β.

En présence d'une oléfine, excellent donneur d'hydrogène, la scission en β des radicaux t-butoxy n'interviendra pas et l'on n'aura pas de risque de réactions secondaires faisant intervenir les radicaux méthyle.

* c) Etat de transition de l'arrachement d'hydrogène - Réactivité et Sélectivité

Sans avoir de certitude absolue on peut penser avec PRYOR ([64]) que, dans l'état de transition de l'arrachement d'hydrogène à A-H par R°, les trois atomes ou groupes sont alignés, la liaison A-H étant partiellement rompue et la liaison R-H partiellement établie. Cette hypothèse repose sur la grande importance qu'ont les forces des liaisons à rompre et des liaisons à établir.

Considérons la réaction :

$$A - H + R^{\circ} \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A^{\circ} + R - H$$

Suivant INGOLD ([87]), plus la liaison R-H est forte, plus la vitesse d'arrachement est grande et, en fait, l'arrachement n'intervient facilement que si la réaction est exothermique soit si la liaison R-H est plus forte que la liaison A-H. La vitesse est d'autant plus grande que la différence entre les forces de liaison est élevée.

Si l'on envisage maintenant l'action d'un même radical R° sur plusieurs types de liaisons A-H, appartenant à un même substrat ou à des substrats différents, deux possibilités extrêmes sont offertes. Si la force de la liaison R-H est très supérieure à la force de n'importe quel type de liaisons A-H, le radical R° est très réactif mais ne fait que peu de différences entre les diverses possibilités de réaction. Si les forces de liaisons R-H et A-H sont voisines, le radical, peu réactif, choisit la réaction avec la liaison A-H la plus faible et présente donc une action sélective.

Nous avons déjà signalé que la force de la liaison $(CH_3)_3CO$-H est de l'ordre de 104 kcal/mole. Les forces de liaisons C-H dans les hydrocarbures saturés ont été évaluées à 98, 94 et 90 kcal/mole respectivement pour des liaisons avec des atomes de carbone primaires, secondaires et tertiaires ([88]). Dans ce cas, on peut prévoir une réactivité décroissante des atomes de carbone tertiaires, secondaires et primaires à l'arrachement d'hydrogène par les radicaux t-butoxy. La sélectivité sera bonne s'il y a compétition, dans un substrat, entre les trois types de liaisons.

Lors de l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique, le problème va se poser en termes différents. Un hydrogène en α d'une double liaison est dit "activé". En fait, on sait seulement que le radical t-butoxy joue le rôle d'un accepteur d'électrons et attaque les zones de grande disponibilité électronique. Des groupes attracteurs d'électrons (cétone, acide) diminuent fortement la réactivité ([79]) alors que l'arrachement d'hydrogène est largement facilité en α de groupes qui repoussent les électrons (doubles liaisons, par exemple) ([89]). D'un autre côté, il faut penser que la stabilisation des radicaux allyliques par délocalisation de l'électron célibataire est un facteur qui joue en faveur d'un arrachement facile d'hydrogène. La liaison C-H en α d'une double liaison est donc considérablement affaiblie et, pour des atomes de carbone primaires, on a pu évaluer sa force à 85 kcal/mole ([90]) voire 77 kcal/mole ([88]). L'arrachement d'hydrogène en α d'une double liaison par des radicaux t-butoxy est donc extrêmement facile, donc rapide, mais il faut s'attendre à ce que la sélectivité soit nettement moins marquée que dans le cas des hydrocarbures saturés. Une étude de THALER ([81]) montre que la réactivité relative des liaisons C-H saturées tertiaires, secondaires et primaires est 44/12/1. Les rapports (176/61/20), surtout entre carbones secondaires et primaires, sont nettement moins élevés pour les liaisons C-H allyliques et encore faut-il tenir compte, ici, de la structure du radical allylique formé. Les valeurs indiquées correspondent à des radicaux dans lesquels l'électron est délocalisé entre un carbone primaire et un carbone secondaire. La réactivité de C-H aliphatique primaire étant toujours choisie comme base, on constate que le propène n'est guère plus réactif qu'un carbure saturé mais, par contre, qu'une possibilité

de délocalisation entre deux atomes secondaires ou dans un système cyclique augmente fortement la réactivité.

* d) Formation du radical allylique

A propos du résultat du transfert de chaîne, le terme d'établissement d'un équilibre allylique a été utilisé ([61]) ce qui suppose que le radical puisse être représenté par deux formules limites .

$$\left[\text{-}\dot{C}\text{H-CH=CH-} \longleftrightarrow \text{-CH=CH-}\dot{C}\text{H-}\right]$$

Cette hypothèse était surtout formulée pour expliquer la prépondérance d'une position particulière de la double liaison dans les produits de réaction. Il suffisait d'admettre que l'oxydation des radicaux libres est un processus plus rapide que l'isomérisation allylique pour expliquer les résultats.

En fait, le radical libre allylique est bien décrit comme un radical libre dans lequel l'électron célibataire est délocalisé entre trois sommets et ceci implique que ce soit ce radical qui existe dès l'élimination d'un atome d'hydrogène. Nous serons toutefois amenés par la suite à faire appel à certaines dissymétries dans les répartitions électroniques entre les deux liaisons C-C du radical. Ces dissymétries, dues à l'influence des groupes liés ou à des facteurs stériques, ne remettent pas en cause l'existence immédiate du radical allylique.

Un fait intéressant a été souligné par WALLING et THALER ([81]). Les radicaux allyliques sont capables de conserver leur stéréochimie cis-trans pendant une période assez longue. Le fait de ne pas obtenir de couples d'isomères géométriques dans les produits de substitution ne devra donc pas paraître surprenant.

En conclusion, la seconde étape d'une séquence de réaction conduit, dans le cas d'un alcène, très facilement à un radical allylique. La réactivité à l'arrachement d'hydrogène des atomes de carbone primaires et secondaires en α de la double liaison est nettement moins différenciée que pour les

hydrocarbures saturés et l'on peut déjà conclure que, si l'on observe une certaine spécificité de la réaction, la cause n'en sera pas dans la phase radicalaire de transfert de chaîne.

III) TROISIEME ETAPE - OXYDATION DES RADICAUX ALLYLIQUES

Au terme de la seconde étape d'une séquence de réaction, il s'est formé de l'alcool t-butylique et des radicaux allyliques. Le catalyseur se trouve au degré d'oxydation supérieur avec, pour coordinat, le groupement benzoyloxy.

Dans le cas de certaines oléfines, polymérisables, le radical libre peut s'additionner sur la double liaison d'une nouvelle molécule faisant débuter un processus de réaction en chaîne. Pour les radicaux allyliques, ce type d'évolution est peu probable et, de même, on peut difficilement envisager une possibilité de duplication.

Par contre, en présence d'un oxydant, les radicaux allyliques ont tendance à perdre leur électron excédentaire. Certains métaux, dans un degré d'oxydation supérieur, se comportent comme de bons oxydants par transfert d'un seul électron. Le processus peut être raisonné de la même manière que celui de la première étape de réaction. Qualitativement, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de l'ion métallique peut caractériser l'aptitude à l'oxydation, un potentiel normal voisin de zéro laissant prévoir un passage facile de la forme oxydée à la forme réduite. De manière plus précise, il faudra examiner la structure électronique périphérique de l'ion métallique. Nous reviendrons sur cette possibilité d'investigations sur l'activité catalytique des métaux mais, en première analyse, on peut affirmer qu'un ion possédant une couche électronique stable ne peut être un bon oxydant.

* a) Oxydation du radical allylique

Deux images extrêmes de l'état de transition de l'oxydation des radicaux libres carbonés ont été proposées.

L'une, appelée transfert de complexant ([91]) suppose l'établissement d'un pont entre l'ion métallique et le radical. L'autre, appelée transfert électronique ([92]), suppose le passage direct de l'électron du radical au métal.

Dans le transfert de coordinat, il est nécessaire que le pont puisse s'établir dans de bonnes conditions et l'on sait que les groupements carboxyle ou hydroxyle ont une activité intermédiaire entre celle des sulfates, inertes, et celle des halogénures, très facilement transférés ([59 -93]).

Lors du transfert électronique, le passage de l'électron sur l'ion métallique laisse un groupe organique à caractère marqué d'ion carbonium. Si l'électron provient d'un radical libre alkyle, l'évolution peut être une élimination d'hydrogène en β et la formation d'un alcène ou une substitution supposant une attaque nucléophile du carbocation par le coordinat de l'ion métallique.

KOCHI ([61]) a supposé que l'état de transition de l'oxydation est un intermédiaire entre les deux images extrêmes, l'un ou l'autre type l'emportant suivant l'éventuelle stabilité de l'ion carbonium ou la nature du coordinat à transférer ou encore suivant la polarité du solvant.

Avec les radicaux allyliques, les produits formés et surtout les répartitions entre isomères ne correspondent pas le plus souvent à ce que l'on attend de l'évolution de carbocations ([72]). Comme d'autre part la substitution est la règle, l'oxydation semble plutôt suivre un processus de transfert de complexant. Toutefois, certains auteurs ont préféré admettre qu'il se produit d'abord un transfert électronique et que le carbocation réagit avec un ion négatif libéré par le métal ([94]).

La controverse entre transfert électronique et transfert de complexant n'est plus formulée de la même manière si l'on reprend les hypothèses sur l'état de transition des réactions d'oxydoréduction à un électron en chimie de coordination. Il y a, de toute manière, transfert d'un électron, mais le transfert électronique est apparenté à la réaction d'un complexe activé de la sphère de coordination externe du métal, alors que,

dans le transfert de complexant, les coordinats sont plus étroitement associés à l'ion central et l'établissement d'un pont est nécessaire au passage de l'électron.

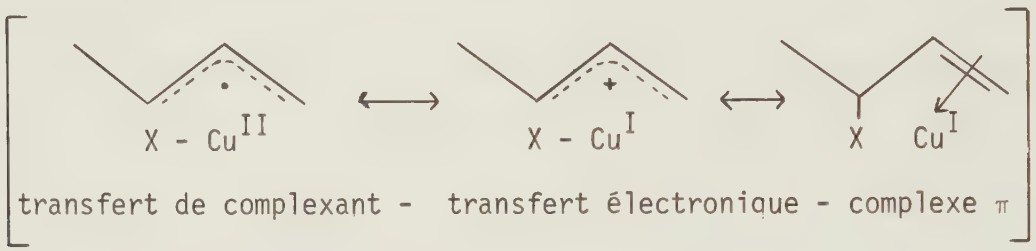
En conclusion, nous pouvons admettre que le transfert électronique se produira de préférence au transfert de complexant chaque fois que les groupements benzoyloxy seront faiblement liés à l'ion métallique. Dans les autres cas, l'oxydation des radicaux allyliques aura, pour état de transition, un système bi-nucléaire (radical-Cu^{II}) associé par un pont (groupement benzoyloxy). De toute manière, l'évolution reviendra à la régénération du catalyseur dans l'état d'oxydation initial et à la formation d'esters isomères.

Dans la suite de notre travail, en plaçant les sels métalliques dans des conditions identiques, nous chercherons quels ions sont plus favorables au transfert électronique ou au transfert de complexant et nous envisagerons quelles conséquences ces aptitudes différentes entraînent pour l'orientation des réactions.

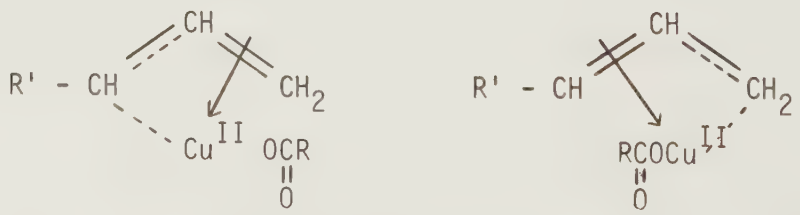
* b) Spécificité de la réaction

L'intérêt qui s'est porté sur les réactions des peresters a été surtout suscité par la spécificité signalée par les premiers auteurs. Cette spécificité a été rapidement mise en doute et, dans la mesure où les études n'avaient pas porté sur des couples d'alcènes isomères quant à la position de la double liaison, certains auteurs ont pu penser que les premières conclusions avaient été un peu hâtives. Il est de fait que la spécificité n'a pu être retrouvée, mais un nouveau problème est venu se poser. Il a fallu expliquer pourquoi des couples d'isomères tels que les n-butènes ([95]), donnaient les mêmes mélanges d'esters et pourquoi, dans ces mélanges, les dérivés à double liaison terminale se trouvaient en quantités prépondérantes. On sait que, dans les réactions de substitution radicalaires effectuées avec les oléfines terminales, l'obtention de quantités prépondérantes de dérivés à double liaison dans la chaîne est plutôt la règle.

Devant l'impossibilité d'expliquer l'orientation de la réaction par les mécanismes d'oxydation des radicaux allyliques, KOCHI ([72]) n'a pas nié la possibilité d'intervention d'un processus complémentaire. S'appuyant sur l'aptitude des ions Cu^{I} à former des complexes π avec les oléfines ([56-57-58]), il a pensé qu'un tel complexe pouvait être l'une des formes de l'état de transition de l'oxydation des radicaux. Cet état de transition serait alors écrit :



Nous ne pensons pas qu'une telle hypothèse apporte une explication correcte, essentiellement parce que le complexe π aurait toutes raisons de se former avant la réaction des peresters et qu'alors on devrait observer une nette spécificité dans tous les cas. Du reste KOCHI a plutôt admis que l'orientation s'effectue au moment du transfert de complexant. Cette dernière idée rejoint une observation de YANG ([96]) disant que l'évolution, à partir de l'état de transition du transfert de complexant, peut conduire à deux composés :

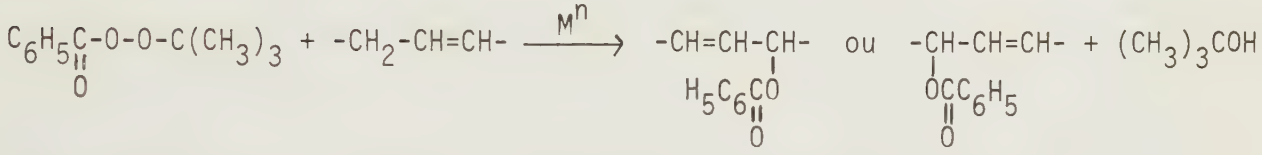


Les deux complexes seront décomposés en esters et Cu^{I} mais la forme à double liaison terminale sera prépondérante car les complexes de Cu^{II} avec les oléfines se forment d'autant plus facilement que la double liaison est moins substituée ([97]).

En dépit des incertitudes sur la nature des liaisons dans les complexes, cette hypothèse permet de saisir l'importance que peut prendre, pour l'orientation, l'intervention d'une réaction parallèle. Dans la suite de notre travail nous chercherons à préciser la nature de ce processus parallèle et son éventuelle coopération ou son éventuelle compétition avec le mécanisme de réaction par séquences de trois étapes.

D – CONCLUSIONS

La réaction du perbenzoate de t-butyle avec un alcène se traduit par la substitution d'une fonction ester à un atome d'hydrogène allylique.



Les alcènes-1 et -2 isomères conduisent à des mélanges semblables d'esters isomères dans lesquels l'ester à double liaison terminale prédomine souvent nettement. Peu d'études ont été réalisées avec des oléfines-3 ou au-delà. Une orientation particulière de la réaction serait, dans ce cas, moins facile à mettre en évidence et surtout moins nette que lorsque la migration de la double liaison se produit vers l'extrémité de la chaîne carbonée.

Certaines oléfines cycliques, telles que le cyclohexène, réagissent pour donner des esters, mais des problèmes théoriques d'une autre nature sont posés par les oléfines à double liaison juxtacyclique ou par les cyclènes possédant un groupement méthyle en α de la double liaison. Ces deux derniers types de composés peuvent être comparés respectivement à des alcènes-1 et des alcènes-2 et l'analyse de leur comportement, vis à vis de la substitution par les peresters, doit s'avérer intéressante.

I) MECANISME SEQUENTIEL EN TROIS ETAPES ET ORIENTATION DE LA REACTION

Les trois étapes (réduction du perester par un sel de métal de transition, transfert de chaîne d'un radical t-butoxy au substrat oléfinique,

oxydation de radicaux allyliques par le sel métallique) prises individuellement sont des réactions très faciles et rapides. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue la grande "fragilité" du processus séquentiel et, particulièrement, son étroite soumission aux conditions opératoires. Si l'on désire effectuer une généralisation théorique en analysant divers résultats, il est nécessaire que les conditions soient comparables. Les contradictions observées entre les différentes hypothèses sur le mécanisme réactionnel n'ont probablement pas d'autre source que la comparaison de résultats obtenus dans des conditions différentes et, donc souvent, par des processus différents.

Il nous paraît important d'indiquer quelques-uns des paramètres parmi ceux qui exercent une grande influence sur la réaction.

* a) Température

Son influence sur les trois étapes de réaction est faible puisque chacune d'elles peut être considérée comme une réaction presque sous le contrôle de la diffusion, soit un processus dans lequel pratiquement toutes les collisions entre espèces réagissantes sont efficaces. Toutefois, une élévation de température peut donner de l'importance à des réactions en compétition avec celles qui sont admises. C'est ainsi qu'une décomposition thermique pourra donner naissance à des radicaux libres t-butoxy qui arracheront des hydrogènes allyliques, mais aussi à des radicaux benzoyloxy qui s'additionneront plutôt sur les doubles liaisons. Même si les réactions d'oxydo-réduction interviennent, ce ne seront plus les mêmes radicaux qui seront oxydés et toute justification des résultats expérimentaux ne sera significative que si elle tient compte de ces nouveaux éléments.

* b) Solvant

Si la dilution ne semble pas jouer un rôle important, par contre, la polarité du solvant apparaît comme un élément déterminant de l'évolution des réactions. Un solvant bon conducteur peut faciliter les oxydo-réductions par transfert direct d'électron de l'espèce réductrice à l'espèce oxydante.

La phase de réduction du perester ne sera pas tellement affectée, encore que l'éventualité de la formation d'un anion benzoyloxy doive être envisagée. L'oxydation des radicaux allyliques pourra, elle, être complètement bouleversée. La formation de carbocations pourra laisser prévoir des évolutions différentes de celles des radicaux allyliques ([98]). Si, de plus, une stabilisation de certaines structures par complexation avec le catalyseur peut être envisagée pour les radicaux allyliques, l'évolution, "personnalisée", des carbocations ne permettra plus d'observer les mêmes orientations des réactions.

c) Sel métallique

L'importance de l'utilisation de sels de métaux de transition est bien mise en évidence par les observations de RICHARDSON qui précise que les sels de cérium ne décomposent pas les composés peroxydiques suivant un processus catalytique ([99]). De même, KOCHI ([100]) a indiqué que l'oxydation des radicaux allyliques par l'acétate cuivrique oriente la réaction dans le même sens que la réaction des peresters, alors que l'oxydation par le tétraacétate de plomb donne des quantités à peu près égales de l'acétate primaire et de l'acétate secondaire à double liaison en bout de chaîne. Dans ce dernier cas l'influence du solvant (acide acétique) est également importante et assure une dichotomie entre transfert électronique et transfert de complexant.

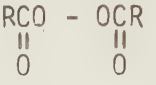
Il est aussi bien évident que, si les métaux de transition obéissent à des schémas qui les différencient des autres métaux, chacun d'eux possède des caractéristiques spécifiques et peut orienter les réactions de manière particulière.

II) SIMILITUDES ET DIFFERENCES DANS LES COMPORTEMENTS DES DIVERS TYPES DE COMPOSES PEROXYDIQUES

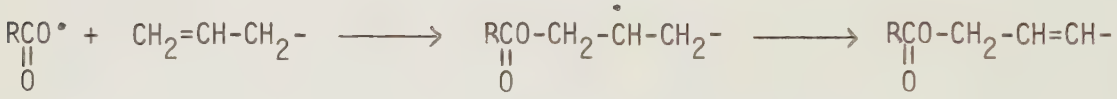
Parmi les paramètres capables de régir l'oxydation des oléfines, la nature des composés peroxydiques utilisés est l'un des principaux. Dans

un but de généralisation, quelques auteurs ont essayé de proposer des mécanismes de réaction valables pour tous les composés peroxydiques et le mécanisme séquentiel en trois étapes n'est autre qu'une telle tentative de simplification. En fait, si les réactions d'oxydoréduction ou de transfert de chaîne existent toujours, seul le vocabulaire reste le même puisque les éléments qui interviennent sont dans chaque cas différents.

Décomposé par un sel métallique, un peroxyde de diacyle



donne naissance à des radicaux acyloxy et il faudra prévoir la formation de produits de réaction qui dérivent des radicaux alkyles résultant de l'addition de ces radicaux acyloxy sur la double liaison. L'oxydation des nouveaux radicaux se produisant plutôt avec formation de carbocations et élimination d'hydrogène, les résultats se rapprocheront de ceux obtenus lors de la réaction des peresters.

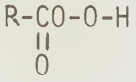


La décomposition de peroxydes de dialkyle (RO-OR) donne uniquement des radicaux alcoxy. L'arrachement d'hydrogène est possible mais la substitution devient moins probable que l'initiation d'un processus radicalaire en chaîne.

Dans le cas des hydroperoxydes (RO - OH), la scission de la liaison O - O donne des radicaux alcoxy, mais le catalyseur peut être très solidement complexé par les groupements OH^-. D'autre part, un affaiblissement, dû probablement à l'existence de liaisons hydrogène dans la molécule d'hydroperoxyde, autorise une rupture en radicaux peroxy ($ROO^\cdot$) et hydrogène. Les réactions d'oxydoréduction possibles se traduisent plutôt par la formation d'eau et les dérivés de substitution correspondent à des terminaisons de chaîne par couplage de radicaux peroxy et de radicaux allyliques. Aucune stabilisation des radicaux allyliques n'étant possible, il faut attendre des produits de substitu-

tion dérivant de l'évolution "normale" de ces radicaux. L'orientation de la réaction a toutes raisons d'être, alors, différente de celle de la réaction des peresters.

Pour les peracides enfin, l'existence d'un affaiblissement de la liaison O - H par intervention de liaisons hydrogène a été prouvé ([66]).



Les réactions des radicaux peroxy formés sont plutôt caractérisées par des époxydation des oléfines sans rapport direct avec les mécanismes d'oxydo-réduction.

En conclusion, il nous apparaît que toute étude d'oxydation des oléfines par décomposition catalysée de composés peroxydiques doit être menée en manipulant prudemment les différents paramètres et que toute assertion concernant le mécanisme doit tenir compte étroitement des conditions opératoires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. BARTLETT et R. HIATT, J. amer.chem. Soc., 1958, 80, 1398.

(2) R. PINCOCK, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1620.

(3) N. MILAS et S. SURGENOR, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 642.

(4) P. BARTLETT et C. RUCHARDT, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1756.

(5) T. YOURCHENKO et VILENSKAIA, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1965, 163, 1181.

(6) M. MARTIN, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2869.

(7) P. BARTLETT et R. PINCOCK, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1763.

(8) P. BARTLETT et T. TRAYLOR, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 856.

(9) T. YOURCHENKO et B. KASPRUCK, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1966, 168, 113.

(10) V.J. KARNOJITZKY, Chim. et Ind. Génie chimique, 1967, 98, 1105.

(11) H. FRANÇOIS, R. LALANDE et G. BEX, Bull. Soc. chim., 1963, p. 833.

(12) R. CRIEGEE, Ber., 1944, 77B, 722.

(13) L.F. FIESER et M. FIESER, "Advanced Organic Chemistry", Reinhold Publishing Co, New York, 1961, p. 360.

(14) S.O. LAWESSON et G. SOSNOVSKY, Svensk Kemisk Tidskrift, 1963, 75,11.

(15) C.J.M. STIRLING, "Radicals in Organic Chemistry", Oldbourne Press, London, 1965, p. 116.

(16) G.H. WILLIAMS, "Homolytic aromatic substitution", Pergamon Press, Oxford, 1960.

(17) J.H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 1336.

(18) W.E. CASS, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 500.

(19) P.D. BARTLETT et K. NOSAKI, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2299.

(20) H.C. Mc BAY, O. TUCKER et P.T. GROVES, J. org. Chem., 1959, 24, 536.

(21) F. HABER et P. WEISS, Naturwissenschaften, 1932, 20, 948.

(22) F. HABER et P. WEISS, Proc. Roy. Soc., 1934, A 147, 332.

(23) G.M. COPPINGER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2758.

(24) A.L.J. BECKWITH et G.W. EVANS, Proc. chem. Soc., 1962, p. 63.
(25) H. GELISSEN et P. HERMANS, Ber., 1925, 58, 479.
(26) Y. OLDENKOP et N. MAIN, Zh. obshch. Khim., 1960, 30, 2274.
(27) G. RAZUVARO, B. MARYGANOV, E. OLIN et Y. OLDENKOP, Zh. obshch. Khim., 1954, 24, 262.
(28) M.S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDEMBERG, J. org. Chem., 1950, 15, 763.
(29) M.S. KHARASCH, F.S. ARIMOTO et W. NUDEMBERG, J. org. Chem., 1951, 16, 1556.
(30) M.S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDEMBERG et B. BISCHOF, J. org. Chem., 1952, 17, 207.
(31) W. PRITZKOW et K.A. MÜLLER, Ber., 1956, 89, 2321.
(32) J.W. FORDHAM et H.L. WILLIAMS, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4465.
(33) J.W. FORDHAM et H.L. WILLIAMS, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1638.
(34) R.G. ORR et H.L. WILLIAMS, Canad. J. Chem., 1952, 30, 985.
(35) J.E. WICKLATZ, T.J. KENNEDY et W.B. REYNOLDS, J. Polymer Sci., 1951, 6, 45.
(36) G. SOSNOVSKY et S.O. LAWESSON, Angew. Chem., 1964, 76, 218.
(37) M.S. KHARASCH, G. SOSNOVSKY et N.C. YANG, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5819.
(38) M.S. KHARASCH et G. SOSNOVSKY, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 756.
(39) M.S. KHARASCH et A. FONO, J. org. Chem., 1958, 23, 324.
(40) G. SOSNOVSKY et N.C. YANG, J. org. Chem., 1960, 25, 899.
(41) S.O. LAWESSON et C. BERGLUND, Ark. Kemi , 1961, 17, 485.
(42) S.O. LAWESSON et C. BERGLUND, Ark. Kemi , 1960, 16, 287.
(43) G. SOSNOVSKY, Tetrahedron, 1961, 13, 241.
(44) S.O. LAWESSON, C. BERGLUND et S. GRÖNWALL, Acta chem. scand., 1961, 15, 249.
(45) G. SOSNOVSKY, Tetrahedron, 1962, 18, 15.
(46) M.S. KHARASCH et A. FONO, J. org. Chem., 1959, 24, 72.
(47) A.L. BATEMAN et J.I. CUNEEN, J. chem. Soc., 1950, p. 941.
(48) M.S. KHARASCH, P. PAUSON et W. NUDEMBERG, J. org. Chem., 1953, 18, 322.
(49) M.S. KHARASCH, R. MALEC et N.C. YANG, J. org. Chem., 1957, 22, 1443.

(50) D.B. DENNEY, D.Z. DENNEY et G. FEIG, Tetrahedron Letters, 1959, 15, 19.
(51) K.B. WIBERG et L.H. SLAUGH, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3033.
(52) D.Z. DENNEY, A. APPELBAUM et D.B. DENNEY, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4969.
(53) R.H. DE WOLFE et W.G. YOUNG, Chem. Rev., 1956, 56, 753.
(54) C. BERGLUND et S.O. LAWESSON, Ark. Kemi , 1963, 20, 225.
(55) B. CROSS et G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1961, p. 1650.
(56) E.W. ABEL, M.A. BANNET et G. WILKINSON, J. chem. Soc., 1959, p. 3178.
(57) P.E. SLADE et H.B. JONASSEN, J. amer. chem. Soc., 1953, 79, 1277.
(58) G.N. SCHRANZER et S. EICHLER, Chem. Ber., 1962, 95, 260.
(59) B.E. DOUGLAS et D.H. MAC DANIEL,"Concepts and Models of Inorganic Chemistry", Blaisdell Book Co, New York, 1965.
(60) J.K. KOCHI, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3162.
(61) J.K. KOCHI, Tetrahedron, 1962, 18, 483.
(62) P.W.C. BARNARD et N.C. YANG, Chem. and Ind., 1961, 39, 1573.
(63) W.A. WATERS et J.S. LITTLER, "Oxidation by Vanadium (V), Cobalt (III) and Manganese (III)","Oxidation in Organic Chemistry" par K.B. WIBERG, Academic Press Inc., New York, 1965, p. 185.
(64) W.A. PRYOR,"Free Radicals", Mc Graw Hill Book Co., New York, 1966, p. 142.
(65) N.M. EMMANUEL, Z.K. MAIZUS et I.P. SKIBIDA, Angew. Chem. internat. Edit., 1969, 8, 97.
(66) T. YONEZAWA, H. KATO et O. YAMAMOTO, Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 307.
(67) L.S. SILBERT, L.P. WITNAUER et R. RICCIUTI, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3244.
(68) F.A. COTTON et G. WILKINSON,"Advanced Inorganic chemistry," 2nd edition, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, London, 1968, p. 625.
(69) L.E. ORGEL,"Chimie des métaux de transition - Théorie du champ des ligandes," traduction française de C. TROYANOWSKY, Monographies DUNOD, 1964.
(70) R.B. KING,"Transition-metal organometallic chemistry", Academic Press Inc., New York, 1969, p. 5 .
(71) R.W. FUEST, Thèse, Rutgers University, New Brunswick (N.J.), 1963.
(72) J.K. KOCHI et H.E. MAINS, J. org. Chem., 1965, 30, 1862.

(73) J.K. KOCHI et A. BEMIS, Tetrahedron, 1968, 24, 5099.
(74) F.S. DAINTON, Pure and applied Chemistry, 1967, 15, 15.
(75) A.G. SYKES, Chemistry in Britain, 1970, 6, 159.
(76) H. TAUBE, J. chem. Educ., 1968, 45, 452.
(77) J. HALPERN, J. chem. Educ., 1968, 45, 372.
(78) G.H. HENRCI-OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem., internat. Edit., 1971, 10, 105.
(79) C. WALLING, Bull. Soc. chim., 1968, p. 1609 ou C. WALLING, Pure and applied Chemistry 1967, 15, 69.
(80) J.R. SHELTON et C.W. UZELMEIER, J. org. Chem., 1970, 35, 1576.
(81) C. WALLING et W. THALER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3877.
(82) P. GRAY et A. WILLIAMS, Chem. Rev., 1959, 59, 239.
(83) A.F. TROTMAN-DICKENSON, Chem. and Ind., 1965, p. 379.
(84) T.L. COTTREL,"The Strength of chemical bonds", 2nd Edit., Butterworths, London, 1958.
(85) P.J. WAGNER et C. WALLING, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5179.
(86) C. WALLING et A. PADWA, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1593.
(87) K.U. INGOLD, Pure and applied Chemistry, 1967, 15, 49.
(88) C. WALLING,"Free Radicals in Solution," John Wiley and Sons, New York, 1957, p. 352.
(89) C. WALLING et J.C. AZAR, J. org. Chem., 1968, 33, 3885.
(90) S.W. BENSON, J. chem. Educ., 1965, 42, 502.
(91) J. KOCHI, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4815.
(92) H. DE LA MARE, J. KOCHI et F. RUST, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2013.
(93) H. TAUBE,"Recent advances in Inorganic and Radiochemistry," Academic Press, New York, 1959, Vol. 1 .
(94) C. WALLING et A.A. ZAVITSAS, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2084.
(95) J.K. KOCHI, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 774.
(96) Communication personnelle par P.A. HALLGARTEN, T.I. WANG et N.C. YANG à G. SOSNOVSKY, citée dans la référence (36).
(97) F. BASOLO et R.G. PEARSON,"Mechanisms of Inorganic Reactions", 1958 et F. BASOLO et R.G. PEARSON,"Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd Edit., John Wiley and Sons, New York, 1967.

(98) J.K. KOCHI, A. BEMIS et C.L. JENKINS, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4616.

(99) W.H. RICHARDSON, "Ceric ion oxidation of organic compounds","Oxidation in Organic Chemistry" par K.B. WIBERG, Academic Press Inc., New York, 1965, p. 243.

(100) J.D. BACHA et J.K. KOCHI, J. org. Chem., 1968, 33, 83.

IIème PARTIE *

REACTION DU PERBENZOATE DE t-BUTYLE AVEC L'α-PINENE et le β-PINENE EN PRESENCE DE SELS METALLIQUES

* Bibliographie de la IIème partie p. 139

A - CHOIX DES CONDITIONS D'ETUDE

La première partie a montré que toute étude sur la réaction de peresters en présence de sels métalliques doit être menée dans des conditions nettement définies. Nous avons retenu deux thèmes principaux d'investigations portant, d'une part sur l'influence de la structure du substrat, d'autre part sur l'influence du catalyseur. Les conclusions que l'on peut tirer de ces deux types d'étude sont d'ailleurs étroitement liées.

I) INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'OLEFINE

Dans la mesure où l'une des phases de la réaction globale est de nature radicalaire, on pourrait envisager de comparer les réactivités à l'arrachement d'hydrogène par des radicaux libres t-butoxy pour des liaisons C-H allyliques primaires, secondaires ou tertiaires. En fait, l'orientation très particulière des réactions catalysées par les sels de métaux de transition n'autorise aucune recherche systématique dans cette voie. Les conclusions sont seulement tirées de l'examen des produits de la réaction globale et, donc, de la position de la double liaison dans les esters. Or, les "stabilisations" ou les "migrations" éventuelles des doubles liaisons sont souvent mieux expliquées par l'intervention des sels métalliques que par des attaques allyliques plus ou moins sélectives.

Les possibilités d'étude résident plutôt dans la comparaison des résultats obtenus lors des réactions catalysées des peresters avec ceux d'autres réactions de type radicalaire. En règle générale, une réaction faisant intervenir un radical allylique conduit à un mélange de deux produits isomères quant à la position de la double liaison ([1]). La prépondérance de l'un ou l'autre est liée à des considérations d'ordre souvent thermodynamique

ou stérique. Les catalyseurs font varier les répartitions entre isomères, modifiant les orientations habituelles, si bien que les comparaisons les plus fructueuses sont celles portant sur les divers résultats obtenus avec des oléfines isomères.

Notre choix s'est essentiellement porté sur deux hydrocarbures insaturés cycliques, l'α-pinène et le β-pinène, dans lesquels la double liaison est respectivement intracyclique en α d'un groupement méthyle et juxtacyclique. Le β-pinène, comparable à un alcène-1, nous a permis d'aborder le problème de la "spécificité" des substitutions. L'α-pinène, analogue à un alcène-2 par l'enchaînement groupement méthyle - double liaison - groupement méthylène, nous a conduit à envisager la "migration" de la double liaison vers l'extrémité de la chaîne carbonée. Dans ce dernier cas, le déplacement de la double liaison est plus "spectaculaire" que pour les alcènes puisqu'il va nettement à l'encontre de ce que la stabilité thermodynamique des composés laisse prévoir ([2]).

II) INFLUENCE DU CATALYSEUR

Dans le mécanisme séquentiel, le sel métallique intervient lors de la réduction du perester et lors de l'oxydation des radicaux allyliques. Pour connaître les activités dans la première phase de réaction, nous avons utilisé des sels de plusieurs métaux et, quelquefois, des sels où le métal se trouvait à différents degrés d'oxydation. Le seul élément expérimental accessible était le rendement global en esters et nous avons constaté, dans bien des cas, l'impossibilité d'en tirer des conclusions immédiates sur l'efficacité des sels métalliques. En effet, l'aptitude du catalyseur à oxyder les radicaux allyliques joue un rôle dans le rendement en esters et elle est, souvent, non pas complémentaire mais concurrente de l'aptitude à réduire le perester. Dans ces conditions, le meilleur catalyseur n'est pas celui qui assure une décomposition rapide du perester mais celui dont l'activité constitue le meilleur compromis entre réduction et oxydation.

L'essai d'étude systématique des activités des catalyseurs a surtout été effectué en utilisant le β-pinène comme substrat. Nous nous sommes aperçu que l'orientation particulière de la réaction, donnant une proportion plus ou moins élevée de l'un des deux esters isomères, constitue un élément au moins aussi important que le rendement global pour analyser le mode d'intervention des sels métalliques. Lorsque l'oxydation des radicaux allyliques est plus difficile, la réaction donne des résultats plus proches de ceux des réactions habituelles.

Lorsque nous avons utilisé l'α-pinène comme substrat, la migration hors du cycle de la double liaison, conduisant à des dérivés identiques à ceux que donne le β-pinène, nous a suggéré le passage par un intermédiaire allylique identique dans le cas des deux hydrocarbures. Concluant que, dans l'évolution du radical allylique, la stabilisation de l'une des deux formes possibles ne pouvait être due qu'à une complexation par le catalyseur, nous avons envisagé ce second type d'intervention du sel métallique. Dans la recherche du meilleur catalyseur, nous avons alors été amenés à essayer d'ajouter les deux propriétés, réduction puis oxydation et stabilisation de certaines structures.

III) CONDITIONS D'ETUDE ADOPTEES

Nous avons déjà précisé l'influence considérable des conditions opératoires sur le déroulement des réactions. Sans détailler ici le protocole expérimental, nous préciserons les conditions dans lesquelles nos études ont été effectuées.

* a) Catalyseur

Nous avons utilisé des halogénures de métaux de transition, le métal étant pris dans un degré d'oxydation inférieur de manière à ce que la réduction du perester, première étape de réaction, constitue l'évolution la plus probable. Ces sels, déshydratés par chauffage prolongé sous pression

réduite, sont très peu solubles dans le milieu organique mais nous avons déjà précisé que, pour nous, la réaction se produit en phase homogène. Une faible quantité de catalyseur dissous suffit en effet à assurer la première étape, donc le démarrage, du processus séquentiel.

* b) Température

Les catalyseurs que nous utilisons étant très peu solubles, il est nécessaire d'opérer à des températures assez élevées pour ne pas avoir des temps de réaction trop longs. Le problème est alors d'éviter qu'il se produise une scission homolytique, d'origine thermique, du perester. On ignore, en effet, dans quelle mesure celle-ci entre en compétition avec la décomposition catalysée et affecte les rendements ou les orientations des réactions.

Le choix du perbenzoate de t-butyle dont le temps de décomposition est assez élevé nous a permis d'effectuer les études à des températures jusqu'à 100°C sans être trop gênés par la scission homolytique.

Le perester utilisé permet de travailler dans une large gamme de température mais la fixation de cette température à des valeurs déterminées reste nécessaire puisque son effet sur la vitesse des réactions d'oxydation et de réduction est considérable.

* c) Solvant

Le solvant peut être l'élément déterminant dans l'orientation des réactions mais il participe souvent à des processus différents de l'oxydation par le perester. C'est ainsi que la réaction d'un alcène en solution dans un acide plus fort que celui dont dérive le perester peut donner des esters de l'acide solvant ([3]) sans que l'on sache clairement si ce solvant participe à la réaction ou, simplement, déplace l'acide plus faible après formation de l'ester.

Pour être totalement affranchis de l'intervention du solvant, nous avons utilisé le substrat lui-même comme solvant réactif. Nous avons adopté les proportions suivantes : quatre fois plus de substrat que de

perester et 0,5 à 1% en mole de catalyseur par rapport au perester.

* d) Détails particuliers

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Nous avons pu, toutefois, observer que les réactions catalysées par les sels métalliques sont peu affectées par la présence d'oxygène, surtout lorsque le métal est utilisé dans son degré d'oxydation inférieur.

Pour éviter les décompositions trop rapides et incontrôlables, nous avons choisi d'introduire le perester par petites fractions. Cette technique enlève toute possibilité d'étude cinétique mais nous avons déjà formulé des réserves sur la validité de telles investigations en raison de la multiplicité des étapes conduisant aux produits. Nous avons vérifié, en mettant en jeu des quantités plus faibles, que ni le rendement, ni les produits de réactions ne sont affectés en opérant de cette manière.

IV) CONCLUSIONS

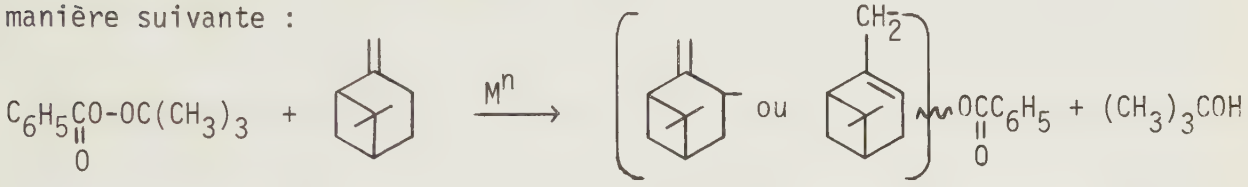
Bien que le thème principal de notre recherche ait été le mode d'intervention des catalyseurs, nous avons préféré adopter un plan d'étude basé sur la distinction entre les substrats parce que la nature ou la structure des produits formés sont les éléments utilisés pour tirer les conclusions.

Pour chaque composé, nous avons, dans un premier temps, recherché ce que l'on pouvait attendre de la réaction en respectant le mécanisme séquentiel et en nous appuyant sur quelques travaux connus. Les différences entre les données expérimentales et les prévisions ainsi que les variations de résultats suivant les catalyseurs nous ont permis ensuite de tirer des conclusions et de formuler quelques hypothèses sur les mécanismes de réaction.

B - REACTION AVEC LE β-PINENE

I) REACTION GLOBALE - INTERVENTION DU MECANISME SEQUENTIEL

L'équation globale de la réaction peut être formulée de la manière suivante :



* a) Réduction du perester

Le protocole expérimental nous offre un moyen qualitatif pour vérifier l'intervention de cette phase. En effet, quel que soit le métal utilisé, nous avons pu déceler le démarrage de la réaction par le changement de coloration du milieu, changement dû au fait que les complexes du catalyseur, le plus souvent solubles, ont des couleurs particulières.

Il est d'ailleurs bon de noter qu'en fin de réaction, la coloration ne disparaît pas totalement ce qui se rapproche de l'observation de KOCHI ([4]) pour qui le sel métallique ne se comporte pas comme un vrai catalyseur et est, en partie, consommé au cours de la réaction. Avec les "bons catalyseurs", cette disparition porte sur de très faibles quantités puisque nous pouvons récupérer, en fin de réaction, un résidu solide dont la masse est sensiblement égale à celle du sel métallique introduit au début et qui est, chimiquement, identique à ce dernier.

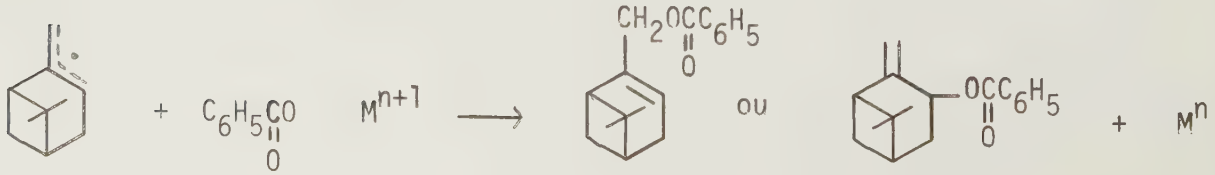
* b) Attaque allylique du substrat

La seconde étape conduit à la formation d'alcool t-butylique et il est intéressant, pour confirmer le mécanisme, de voir si cet alcool est obtenu en quantité stoechiométrique. En fait, la détermination du rendement en alcool est délicate et conduit à des résultats erronés. L'alcool t-butylique a un point d'ébullition (Eb = 80°C) voisin de la température de réaction et une partie distille pendant celle-ci. En raison de sa solubilité, une fraction importante est éliminée dans les eaux de lavage lors de l'extraction.

En prenant des précautions particulières, nous avons effectué quelques déterminations montrant que la quantité d'alcool récupérée ne diffère pas beaucoup de la quantité théorique.

Comme nous avons pu vérifier l'absence d'acétone et de benzoate de méthyle qui résulterait d'une décomposition par scission en β des radicaux libres t-butoxy et que nous n'avons jamais isolé d'éthers correspondant à l'oxydation de radicaux alkyles ou allyliques par ces mêmes radicaux t-butoxy, nous concluons que la seconde étape de réaction est uniquement constituée par l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique du substrat.

* c) Oxydation des radicaux allyliques



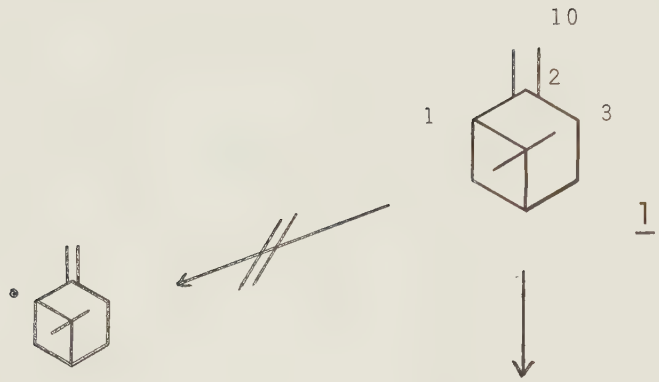
L'obtention d'esters et la régénération du catalyseur témoignent de l'intervention de cette étape. Le rendement en esters constitue un moyen de détermination de l'activité du complexe métallique lors de l'oxydation. Nous rejoignons ici l'observation de KOCHI ([4]) sur la disparition du catalyseur pendant la réaction. En effet, puisque nous admettons l'association du groupe benzoyloxy au sel métallique, il est normal de penser que certains catalyseurs peuvent réduire le perester de manière très efficace mais aussi former des complexes assez stables pour que l'oxydation des radicaux allyliques soit rendue difficile.

Après disparition totale du perester, les mélanges réactionnels sont lavés avec des solutions de carbonate de sodium capables, en général, de détruire ce qui reste du complexe (groupe benzoyloxy-sel métallique). Lorsque la phase d'oxydation des radicaux allyliques s'effectue bien, avec les sels de cuivre par exemple, la quantité de benzoate de sodium et donc d'acide benzoïque récupérée dans les eaux de lavage est très faible. Au contraire, lorsque l'oxydation est difficile, la quantité d'acide benzoïque peut devenir considérable. Du reste, dans certains cas, le complexe (catalyseur-groupe benzoyloxy) ne peut être détruit par le lavage au carbonate de sodium. Il est nécessaire d'introduire des agents complexants forts tels que l'ammoniaque ou d'acidifier le milieu pour parvenir à séparer le sel métallique.

En conclusion, la quantité d'acide benzoïque récupérée peut constituer un bon moyen d'appréciation de l'activité des catalyseurs.

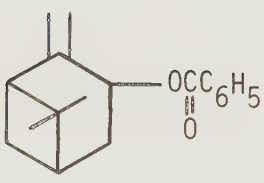
II) RESULTATS LIES AU SEUL SUBSTRAT

Le β-pinène intervient au niveau de la deuxième phase de la réaction et l'examen de la molécule indique qu'une seule position est réactive.

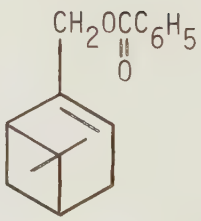


1

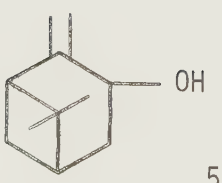
2



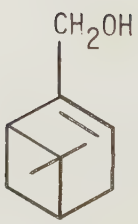
3



4



5

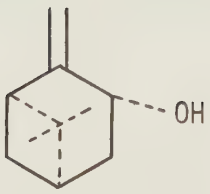


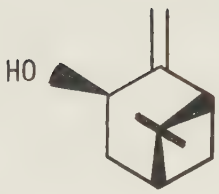
6

* a) Formation du radical allylique - Produits principaux de la réaction

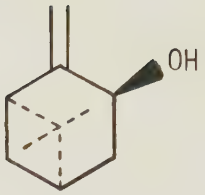
Les radicaux t-butoxy ne peuvent arracher un atome d'hydrogène qu'au carbone 3 de la molécule de β-pinène, 1 ,. Bien que porté par un atome de carbone tertiaire, l'atome d'hydrogène en 1 n'est pas réactif et nous n'observons aucun produit pouvant être attribué à une attaque de cet hydrogène. On retrouve la constatation de cette absence de réactivité du carbone "tête de pont" chez les auteurs qui ont effectué des réactions de substitution de type radicalaire sur le β-pinène ([5-6-7]). Une explication nous semble se trouver dans le fait qu'un arrachement d'hydrogène en 1 ne permet pas de former un radical allylique. D'après THALER ([8]) la réactivité d'un atome de carbone à l'arrachement d'hydrogène se trouve très augmentée si le radical formé peut être stabilisé par délocalisation de l'électron célibataire. Si nous envisageons que le carbone 1 a une configuration bloquée en raison de sa participation aux deux cycles, on conçoit qu'il lui est impossible de tendre vers un état sp^2 nécessaire pour que le système allylique 10-2-1 s'établisse. L'arrachement d'hydrogène en 3 conduit au radical allylique 10-2-3, 2 , et la stabilisation possible peut expliquer l'exaltation de la réactivité du carbone secondaire en 3.

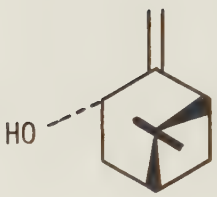
Dans la phase d'oxydation,le radical allylique, 2 , conduit à deux types de composés, la fonction ester se trouvant en 3 dans le benzoate de pinocarvyle , 3 , ou en 10 dans le benzoate de myrtényle, 4 , . Ces deux esters sont les produits essentiels de la réaction puisque leurs proportions relatives constituent le moyen d'étude des orientations et donc de l'activité des catalyseurs. Par analogie avec les alcènes-1, si la réaction avec le β-pinène était spécifique, on devrait obtenir seulement le benzoate de pinocarvyle. L'obtention de benzoate de myrtényle montre que la spécificité n'existe pas mais la prépondérance, dans de nombreux cas, de l'ester de pinocarvyle permet de conclure à une orientation inhabituelle. En effet, d'autres réactions radicalaires et en particulier une oxydation tout à fait analogue par réaction de l'hydroperoxyde de t-butyle en présence de chlorure





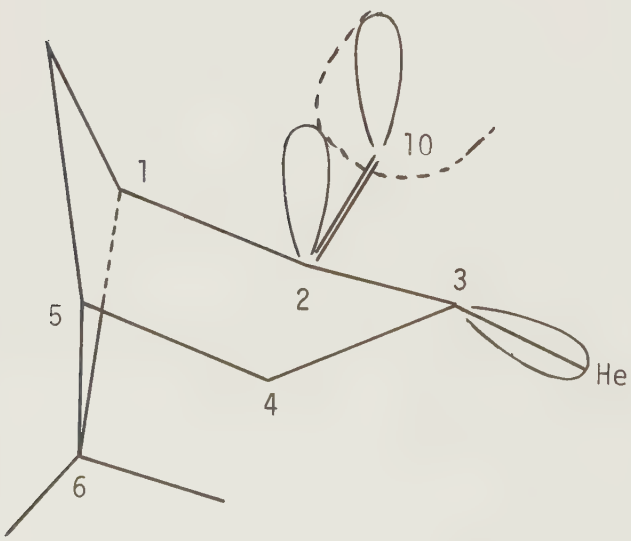
7



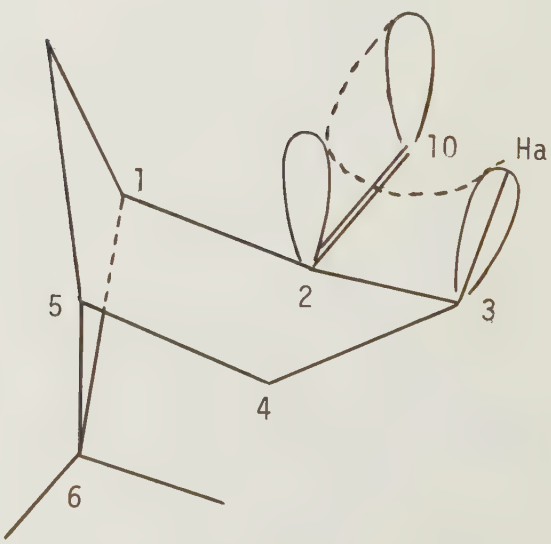


8

Attaque du même côté que le pont



Attaque du côté opposé au pont



cuivreux ([7]) conduisent à des proportions prépondérantes de dérivés myrtényle. Les dérivés à double liaison juxtacyclique sont du reste moins stables du point de vue thermodynamique que les dérivés à double liaison intracyclique ([2]).

Nous attribuons l'orientation de la réaction à l'intervention des catalyseurs et les proportions relatives des benzoates de pinocarvyle et de myrtényle constituent notre point de comparaison entre les différents sels métalliques.

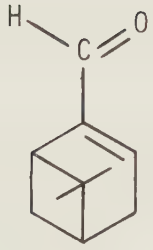
Pour effectuer les analyses quantitatives, il est plus commode de travailler sur les alcools obtenus par saponification des esters. La saponification n'a pas un rendement quantitatif mais nous avons vérifié qu'elle affecte de la même manière le passage du benzoate de pinocarvyle au pinocarvéol, 5, et le passage du benzoate de myrtényle au myrténol, 6 . Dans la suite de notre exposé nous parlerons plutôt des alcools sachant qu'ils sont le reflet exact des produits réels de la réaction.

b) Stéréoisomérie des dérivés

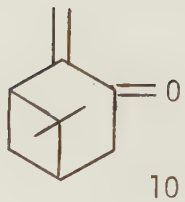
Pour le benzoate de pinocarvyle ou le pinocarvéol, il existe une possibilité d'isomérie cis-trans. Dans le cis-pinocarvéol, 7, la fonction alcool est du même côté que le pont gem-diméthylé par rapport au plan moyen du cycle en C_6. Dans le trans-pinocarvéol, 8, elle est de l'autre côté.

Dans nos résultats, nous constatons que le cis-pinocarvéol n'est toujours présent qu'en très faible quantité (de l'ordre de 2 à 3%). Précisons que nous avons vérifié, ici aussi, que la saponification des esters n'entraîne pas de transposition avant de considérer les informations apportées par la structure des alcools.

La quantité largement minoritaire de dérivé de substitution cis peut s'expliquer si l'on considère que, dans le β-pinène, les atomes d'hydrogène axial et équatorial en 3 n'ont pas des réactivités équivalentes. Les radicaux t-butoxy s'approchent de la molécule suivant l'axe de l'une ou l'autre des liaisons C-H puisque l'on admet que, dans l'état de transition de l'arrachement, les trois sommets C--H--O sont alignés ([9]). WALLING



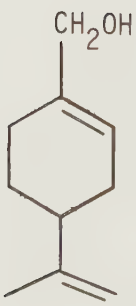
9



10

ou

11



12

et THALER ([8]) ont indiqué que le processus d'isomérisation géométrique des radicaux allyliques est relativement lent et ce phénomène a été confirmé par les observations de NORMAN ([10]). Ces deux éléments impliquent que le trans-pinocarvéol résulte de l'arrachement de l'hydrogène quasi axial et le cis-pinocarvéol de celui de l'hydrogène quasi équatorial. L'établissement du radical allylique par élimination de l'hydrogène équatorial est difficile, l'axe de la liaison correspondante étant près de la perpendiculaire à la direction des orbitales p de la double liaison C_2 - C_{10} . Cet établissement, très facilité par élimination de l'hydrogène axial, peut justifier la formation presque exclusive du dérivé trans.

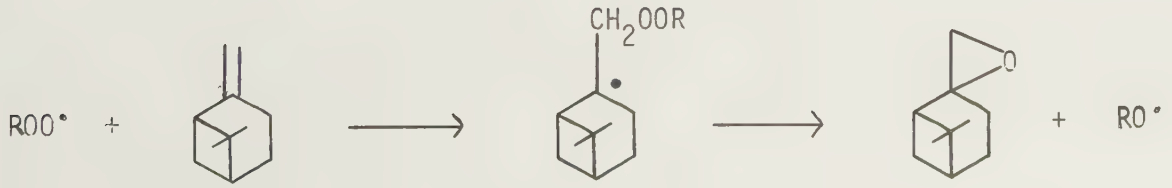
Comme le cis-pinocarvéol est attribué au même mécanisme de formation que le trans-pinocarvéol et qu'il n'est que faiblement représenté, nous ne distinguerons plus ces deux alcools dans la discussion des mécanismes de réaction. Nous retiendrons seulement, lorsque nous parlerons des pinocarvéols, que, pratiquement, seul l'isomère trans sera en cause.

* c) Produits de réactions secondaires

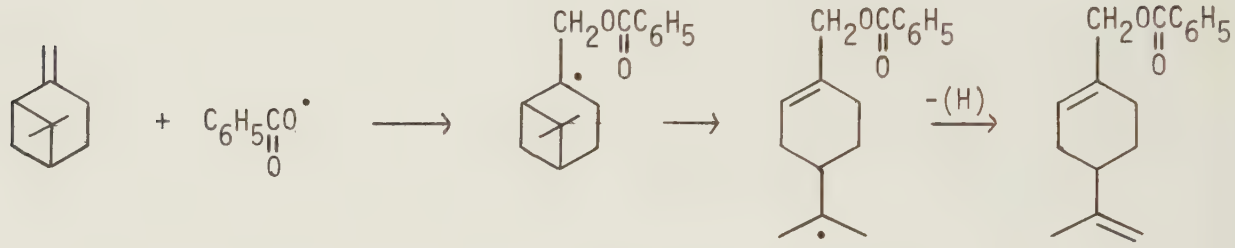
Les benzoates de pinocarvyle et de myrtényle sont les deux seuls produits de la réaction du perester avec le β-pinène. Toutefois, en particulier lorsque l'on utilise des catalyseurs peu efficaces au moment de la phase d'oxydation, le β-pinène subit des réactions secondaires conduisant à des dérivés autres que les esters considérés.

Le myrténal, 9, et la pinocarvone, 10, sont observés dans quelques cas à l'état de traces.

Le trans-époxy-2,10 pinane, 11, peut résulter d'une époxydation de l'hydrocarbure ([7]) ou plutôt de la décomposition d'un radical alkyle formé par addition d'un radical oxy sur la double liaison. Un mécanisme de ce type a été proposé lors de l'addition de radicaux peroxy sur le β-pinène ([6]).



D'autres composés ont des structures monocycliques et sont représentés par les esters de l'alcool périllique, 12, . Comme dans les réactions d'addition radicalaire au β-pinène l'évolution normale est l'ouverture du pont gem-diméthylé (11 - 12), on peut penser que ces composés résultent de l'addition, dans un premier temps, de groupements benzoyloxy sur la double liaison du substrat. En présence des sels métalliques, le nouveau radical éliminant un atome d'hydrogène conduira à l'ester.



Dans les différentes études, nous mentionnerons éventuellement les produits secondaires sans oublier toutefois qu'ils ne nous sont pas utiles pour la discussion des mécanismes de la réaction du perester avec l'oléfine.

III) INFLUENCE DU CATALYSEUR SUR LA REACTION

Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau n° III. La durée de la réaction est le temps nécessaire pour que la totalité du perester ait disparu. Le rendement, calculé par rapport au perester, ne tient pas compte des dérivés formés dans des réactions secondaires du β-pinène. Il n'a trait qu'aux benzoates de pinocarvyle et de myrtényle. Dans les deux dernières colonnes, nous indiquons les proportions relatives des deux types d'esters.

Tableau n° III ([13])

Catalyseur	Température	Durée	Rendement en 3 et 4	Pinocarvéols 5	Myrténol 6
Cu_2Cl_2	70°C	5h	80%	92%	8%
$CuCl_2$	70°C	5h	80%	92%	8%
Cu_2Br_2	70°C	4h	90%	92%	8%
CuI	70 à 90°C	Pas de réaction - Le perester reste inchangé.			
$CoCl_2$	90°C	8-9h	62%	32%	68%
$MnCl_2$	90°C	8h	37%	30%	70%
$FeCl_2$	90°C	7h	58%	48%	52%
$CrCl_2$	80°C		17%	30%	70%
$NiCl_2$	80 à 90°C	Pas de réaction - Le perester est inchangé après 15 heures.			
$SnCl_2$ Hg_2Cl_2	80°C	8-9h	< 10%	30%	70%

Les particularités de chaque catalyseur ou de chaque groupe de catalyseurs peuvent être envisagées plus en détail.

* a) Halogénures de cuivre

Dans un première mémoire ([14]) nous avions exposé les résultats de la réaction du perbenzoate de t-butyle avec le β-pinène catalysée par des halogénures cuivreux. Le choix de ces catalyseurs, au début de notre travail, avait été essentiellement guidé par le fait que la majorité des auteurs leur faisait appel. Par la suite, nous avons constaté que les sels de cuivre sont les meilleurs catalyseurs pour la réaction considérée.

α) Influence du degré d'oxydation du métal

Les résultats sont sensiblement analogues que l'on utilise des halogénures cuivreux ou cuivriques. Avec les derniers, la phase d'initiation, avant le démarrage de la réaction, est simplement un peu plus longue. Nous avons déjà indiqué comment une décomposition thermique du perester, même très limitée, peut donner des radicaux dont l'oxydation par le sel cuivrique entraîne la formation du vrai catalyseur dans lequel le cuivre est au degré d'oxydation I ([15]). Le processus par séquences de réduction, transfert et oxydation peut alors s'engager et nous vérifions que le résultat ne diffère pas de celui obtenu lorsque le sel cuivreux est introduit au début. Si l'on n'opère pas en atmosphère inerte, l'oxydation par l'air du sel cuivreux devrait gêner les réactions. En fait, celles-ci se produisent et, lorsqu'on utilise les halogénures cuivreux, elles ne sont pratiquement pas affectées. Avec les sels cuivriques, au contact de l'air, les rendements en esters sont abaissés. Parallèlement, on obtient des quantités plus importantes de trans-époxy-2,10 pinane, 11, le maximum étant de l'ordre de 10% (Rendement calculé par rapport à la quantité d'hydrocarbure normalement engagée dans une réaction mole à mole avec le perester).

β) Influence de la nature de l'halogène

Le tableau de résultats fait apparaître que, si les chlorures et bromures sont des catalyseurs efficaces, l'iodure cuivreux n'a aucune activité dans la décomposition du perester.

L'absence de réactivité de l'iodure peut être associée au fort caractère covalent de la liaison I-Cu ([16a]) qui explique la plus grande stabilité de l'iodure cuivreux et la quasi-impossibilité d'amener le métal au degré d'oxydation II.

La différence observée entre les activités du chlorure cuivreux et du bromure cuivreux, tout au moins le sens dans lequel se manifeste cette différence, est moins compréhensible. On sait que ces halogénures ont une structure tétraédrique, l'ion Cu au degré d'oxydation I, donc dans une configuration électronique d^{10}, étant entouré par quatre coordinats ([16b]). De la même manière que lors de la formation du complexe intermédiaire dans certaines polymérisations catalysées par des systèmes alkyl-aluminiums-complexes du titane analogues aux systèmes ZIEGLER-NATTA, la coordination avec le groupement benzoyloxy dans la première étape de réaction ne peut s'effectuer que si l'entourage de l'ion central est modifié et offre de nouvelles positions de coordination ([17]). La nouvelle structure, correspondant au cuivre II, sera très probablement octaédrique ou plutôt de type octaédrique puisqu'avec les ions d^9 se produit une distorsion (vers une bipyramide étirée selon un axe) en raison de l'effet JAHN-TELLER ([18]). Il n'est alors pas impossible que le brome, plus volumineux que le chlore, rende plus facile ce changement de symétrie dans la coordination autour du cuivre central. Nous formulons cette hypothèse car, après de nombreux essais, effectués avec des halogénures de provenances diverses, rien ne nous permet d'attribuer la différence de comportement à des causes "extérieures" telles que des degrés de pureté différents pour les deux types de catalyseurs.

γ) Importance du potentiel Red-Ox

Bien que nous travaillions en milieu organique et avec des catalyseurs très peu solubles, nous avons pensé que le potentiel normal d'oxydo-

réduction pouvait être une caractéristique essentielle de l'activité catalytique des différents sels métalliques.

Si nous considérons le cas du cuivre : $E_0 = + 0,15$ V pour

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+} \quad (19)$$

la faible valeur du potentiel normal du couple Cu^{2+}/Cu^{+} permet de déduire que le métal passe facilement d'un état d'oxydation à l'autre. La réduction du perester par le sel cuivreux apparaît comme relativement facile et l'oxydation des radicaux allyliques par le complexe cuivrique est presque aussi probable. Le cuivre assure ainsi, théoriquement, un bon compromis entre les deux types de réactions qui sont demandées au catalyseur.

La vue des rendements excellents obtenus en présence d'halogénures cuivreux, nous a fait penser que notre hypothèse était bonne et qu'à un potentiel d'oxydoréduction faible en valeur absolue pouvait être associée une bonne activité catalytique. Comme conséquence de cette hypothèse, nous pensions qu'il était possible de prévoir qu'un ion possédant un couple oxydant (potentiel positif) n'assurerait pas la réduction du perester et, inversement, qu'un ion possédant un couple réducteur (potentiel négatif) réduirait bien le perester mais serait un mauvais catalyseur, l'oxydation des radicaux allyliques n'étant pas réalisable.

La dissymétrie entre l'aptitude à réduire le perester et l'aptitude à oxyder les radicaux est, certes, défavorable à une bonne efficacité du catalyseur, mais nous avons dû admettre que ces aptitudes ne sont pas des conséquences de la valeur du potentiel d'oxydoréduction. Des exceptions au parallélisme entre réduction facile du perester et couple réducteur ou faiblement oxydant nous sont apparues et nous n'avons pu les expliquer qu'en invoquant d'autres propriétés des ions de transition. La perte facile d'un électron est plutôt liée à une grande tendance du métal à s'engager dans un complexe plus stabilisé que le sel initial. Dans l'eau, cette tendance se traduit par un couple réducteur. Dans le milieu que nous étudions elle se traduit par la réduction du perester. Ainsi, aptitude à réduire le perester et potentiel d'oxydoréduction sont des conséquences d'une propriété particulière des ions de transition ; l'une ne peut donc découler de l'autre. Il n'en reste pas

moins, d'ailleurs, que les deux phénomènes sont souvent parallèles à l'image de ce que l'on observe avec les sels de cuivre.

Il est maintenant bien clair que l'aptitude à l'oxydation des radicaux allyliques est liée à la réactivité des complexes formés lors de la première étape et que la discussion des résultats des réactions catalysées devra tenir compte de tous les facteurs de stabilisation des complexes en présence des radicaux allyliques.

δ) Effet de la température

Le seul critère qui ait guidé le choix de la température de réaction a été la nécessité d'avoir des processus à la fois assez rapides et contrôlables. Avec les bons catalyseurs que sont les halogénures cuivreux, nous avons envisagé l'effet de la température. Les résultats sont rapportés dans le tableau n° IV .

Tableau n° IV

Catalyseur	Température	Durée	Rendement	Pinocarvéol	Myrténol
Cu_2Br_2	50°C	5h	90%	92%	8%
Cu_2Br_2	70°C	4h	90%	92%	8%
Cu_2Br_2	90°C	2h	85%	85%	15%
Cu_2Br_2	120°C	Décomposition autoaccélérée du perester			

Lorsque la température est relativement basse, la réaction est plus lente mais, ni les rendements, ni la nature des produits formés ne sont tellement affectés.

Lorsque la température s'élève et dépasse ses valeurs optimales (vers 70-80°C) la proportion d'ester de myrtényle tend à augmenter. Comme l'obtention d'une quantité prépondérante de dérivé à structure myrtényle est la règle dans les réactions de substitution radicalaires du β-pinène ([6-7]), il semble que l'élévation de température tende à rapprocher l'orientation de la réaction des peresters de l'orientation "normale". Nous essaierons par la suite de justifier l'obtention d'une forte proportion d'esters de pinocarvyle par l'intervention, lors de la réaction des peresters, de complexes dans lesquels sont plus ou moins engagés les groupements benzoyloxy. L'effet de la température confirme cette hypothèse puisqu'à température élevée les complexes sont plus labiles et, donc, les groupements benzoyloxy plus libres de réagir suivant les processus habituels.

L'étude de l'effet de la température ne peut être poursuivie après 110°C. La décomposition thermique du perester devient trop importante et, comme elle est autoaccélérée, les réactions ne sont plus contrôlables. On constate expérimentalement qu'il se produit, si l'on opère à une température initiale de 120°C, des dégagements de gaz carbonique ou d'acétone correspondant à des scissions en β des radicaux benzoyloxy et t-butoxy.

* b) Chlorure de cobalt

L'activité du chlorure de cobalt constitue l'exception la plus nette au parallélisme entre potentiel d'oxydoréduction et aptitude à la réduction du perester.

Le potentiel élevé : E_o = + 1,90 V pour

$$Co^{3+} + e \longrightleftharpoons Co^{2+} \quad ([19])$$

ferait plutôt prévoir que le cobalt a très peu tendance à passer du degré d'oxydation II au degré III et, donc, que la réduction du perester est très difficile. En réalité, le rendement en esters est bon, simplement un peu inférieur à celui observé en présence de sels de cuivre. Les réactions ne nécessitent pas une température trop élevée, mais leur durée est relativement importante.

Nous reviendrons sur l'explication de cette réactivité mais il nous apparaît déjà qu'elle est liée à la facilité du passage du degré d'oxydation II au degré III pour le cobalt en milieu complexant. Le Co^{II} est un ion d^7 pour lequel la stabilisation des complexes par le champ de coordinence est faible ([20]). Le Co^{III} est un ion d^6 dont les complexes, presque tous octaédriques, sont extrêmement stables ([16c]). En milieu complexant, l'ion a donc une grande tendance à perdre un électron ce qui explique l'efficacité lors de la réduction du perester. Dans l'eau, l'inverse tend à se produire et, en relation avec le potentiel élevé du couple, le Co^{2+} existe pratiquement seul.

Notons qu'avec ce catalyseur, le complexe de Co^{III} est particulièrement inerte, ce qui est vérifié par la très faible activité catalytique des sels cobaltiques. L'oxydation des radicaux allyliques devrait donc être difficile et les rendements en esters extrêmement moyens. En réalité les rendements sont assez élevés et la seule différence notable par rapport au cuivre est l'obtention de quantités prépondérantes de benzoate de myrtényle. Nous retrouvons ici une indication du même type que celle obtenue lors de l'étude de l'effet de la température avec les sels de cuivre. Dans le cas du cuivre la facilité de l'oxydation des radicaux allyliques est liée à la réactivité d'un complexe dans lequel des groupements benzoyloxy sont engagés. Lorsque les groupements benzoyloxy sont plus libres, la réaction se rapproche de l'orientation que nous avons appelée "normale" et qui est en fait l'orientation vers le dérivé le plus stable du point de vue thermodynamique (ici le benzoate de myrtényle). Nous pouvons donc déjà penser que, si le Co^{III} a tendance à donner des complexes stables, les groupements benzoyloxy sont peu engagés dans ces complexes. Nous avons là une différence essentielle entre le cuivre et le cobalt, capable peut-être d'expliquer les orientations opposées que ces deux catalyseurs donnent à la même réaction.

* c) Chlorures de manganèse et de fer

Pour ces métaux, la valeur du potentiel Red-Ox peut, un peu mieux qu'avec le cobalt, être associée à l'activité catalytique.

Le couple oxydant du manganèse : E_o = + 1,50 V pour

$$Mn^{3} + e \longrightleftharpoons Mn^{2+} \quad (19)$$

va de pair avec la stabilité plus grande pour les dérivés de Mn^{II}, ion d^5, que pour ceux de Mn^{III}, ion d^4 ([16d]). La médiocrité des rendements en esters peut être attribuée à la difficulté de réduction du perester.

Notons qu'il nous a été très difficile d'obtenir le chlorure manganeux anhydre et que la présence d'eau justifie peut-être l'obtention de 8% de trans-époxy-2,10 pinane, 11, comme produit de réaction secondaire.

Avec le fer, le potentiel E_o = + 0,80 V pour

$$Fe^{3+} + e \longrightleftharpoons Fe^{2+} \quad (19)$$

reflète la facilité relative du passage de l'ion d^6 (Fe^{II}) à l'ion d^5 (Fe^{III}) ([16e]). La réduction du perester se trouve encore gênée mais moins qu'avec le manganèse et les résultats sont cohérents avec l'ordre des potentiels d'oxydoréduction.

* d) Chlorure de chrome

Le couple fortement réducteur: E_o = -0,40 V pour

$$Cr^{3+} + e \longleftarrow Cr^{2+} \quad (19)$$

permet d'expliquer la grande efficacité des sels de chrome pour la réduction du perester. En fait, la stabilité exceptionnelle ([16f]) des dérivés de Cr^{III}, ion d^3, est telle que nous ne sommes pas certains d'avoir conservé intact le sel de Cr^{II} préparé comme catalyseur. Nous avons donné les résultats obtenus mais nous ne pouvons tirer les conclusions valables puisque

nous doutons de la qualité du catalyseur, l'oxydation ayant pu intervenir avant que ne débute notre réaction. Il est bien évident que si le catalyseur était, en réalité, un composé de Cr^{III}, la réduction du perester devenait très peu probable et le rendement ne pouvait qu'être mauvais.

* e) Chlorure de nickel

Les composés de Ni^{III} sont inconnus et l'on n'est pas très sûr de la réalité de quelques complexes de Ni^{III} signalés par certains auteurs ([16g]). L'état d'oxydation II, où le nickel est un ion d^8, est pratiquement le seul dans lequel on rencontre le métal. Ceci explique l'impossibilité de réduire le perester et, donc, l'inefficacité comme catalyseur de la réaction avec le β-pinène.

* f) Chlorures de mercure et d'étain

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad E_o = 0{,}15 \text{ V } ([19])$$

$$2\ Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \qquad E_o = 0{,}92 \text{ V } ([19])$$

Nous avons essayé de catalyser la réaction par les sels de ces deux métaux en raison des potentiels tout à fait analogues à ceux que l'on rencontre avec les sels de métaux de transition. D'autre part, on connaît l'aptitude de ces métaux à former des dérivés organométalliques.

Ces sels se révèlent être de très mauvais catalyseurs pour la réaction du perester avec le β-pinène. Les rendements en esters de pinocarvyle et de myrtényle ne dépassent pas 10% et peuvent presque être attribués à la réaction de radicaux libres formés par scission thermique du perester. La quasi-absence d'activité de ces types de sels métalliques confirme la nécessité d'utiliser des sels de métaux de transition lorsqu'on désire que soient assurés des processus d'oxydation ou de réduction par échange d'un seul électron.

IV) HYPOTHESES SUR LE MODE D'INTERVENTION DU CATALYSEUR

La réaction du perbenzoate de t-butyle avec le β-pinène en présence de certains sels métalliques conduit à la formation d'un mélange de benzoates de pinocarvyle, 3, et de myrtényle, 4. Les sels métalliques présentent des activités différenciées qui se manifestent aussi bien sur le rendement que sur les proportions relatives des deux types d'esters.

Les sels de métaux de transition sont les seuls catalyseurs efficaces pour la réaction de substitution, à condition que les ions puissent figurer, dans des composés, à deux degrés d'oxydation immédiatement voisins. Cette particularité est liée, d'une part à la possibilité de donner des réactions d'oxydoréduction par déplacement d'un seul électron, d'autre part à la plus ou moins grande aptitude qu'ont les ions de transition à se coordonner avec des complexants.

* a) Activité dans la réduction du perester

Au cours de la première étape de réaction, la réduction du perester donne naissance à des radicaux libres t-butoxy et, parallèlement, à des complexes dans lesquels peuvent être associés sel métallique et groupement benzoyloxy. Au terme de cette étape, le métal a perdu un électron, son degré d'oxydation a donc augmenté d'une unité. Mieux que le potentiel d'oxydoréduction, l'aptitude à former des complexes peut caractériser l'efficacité du sel métallique dans la réduction du perester.

La théorie du champ de coordinence ([21]) permet une approche théorique du problème de l'activité catalytique. L'approche n'est d'ailleurs que qualitative, le fait que nous utilisions des catalyseurs très peu solubles rendant impossible la mesure de tout paramètre.

Dans l'état fondamental, les électrons d de l'ion métallique se répartissent dans les cinq orbitales de manière à respecter un certain ordre lié à leurs intéractions mutuelles. La répulsion électrostatique entre

densités de charges identiques fait ainsi prévoir la stabilisation des états dans lesquels les électrons sont les plus éloignés les uns des autres. L'intéraction d'échange, plus importante, stabilise d'autant plus un état que le nombre des électrons non appariés, à spins parallèles, est plus élevé. Cette énergie d'échange est traduite par les règles de HUND relatives à la détermination des états fondamentaux des atomes polyélectroniques.

Lorsque l'ion métallique se trouve placé dans un entourage géométrique de coordinats (ligandes), les orbitales d tendent à se séparer en deux groupes, l'un d'énergie plus basse, l'autre d'énergie plus élevée. Ainsi, dans un entourage octaédrique, il y a trois orbitales de basse énergie (orbitales t_{2g}) et deux de haute énergie (orbitale e_g). Dans un entourage tétraédrique ou cubique, au contraire, les trois orbitales t_2 sont moins stables que les orbitales e. Pour d'autres géométries (plan carré, pyramide à base carrée, etc...), la classification des orbitales est plus délicate. La différence d'énergie entre les types d'orbitales (Δ) est fonction de l'ion métallique. Elle augmente, en général, faiblement avec le numéro atomique, de manière plus nette entre les différentes séries d'éléments de transition et surtout avec la valence des ions. Cette différence d'énergie dépend aussi des coordinats, ceux donnant les plus grandes différences étant appelés complexants à champ fort. Un classement approximatif a pu être effectué, indiquant que les groupements carboxyle ont des champs assez faibles, inférieurs à ceux de l'eau, et que les chlorures ou bromures ont des champs très faibles ([22a]).

Connaissant l'ion métallique et ses complexants possibles, la théorie du champ de coordinence permet de prévoir la structure géométrique la plus probable des complexes formés ainsi que la stabilité, donc aussi la réactivité, de ces complexes. C'est ainsi que, pour les ions à 2 ou 3 électrons d, l'existence de trois orbitales de basse énergie permet de placer les électrons sur les niveaux les plus stabilisés avec leurs spins parallèles (énergie d'échange maximale) ; les complexes octaédriques sont alors favorisés. Il en est de même pour les ions avec 8 ou 9 électrons d.

Dans un entourage octaédrique, les six premiers électrons peuvent occuper les trois orbitales de basse énergie en respectant le principe de PAULI ("deux électrons de même spin ne peuvent occuper une même orbitale"). L'énergie d'échange joue pour les électrons restants et les états sont stabilisés car cette énergie a une importance plus grande que la déstabilisation apportée par l'occupation des orbitales de haute énergie. Lorsqu'il y a 4, 5, 6 ou 7 électrons d, une compétition s'établit entre le champ de coordinence qui tend à placer les électrons sur les orbitales de basse énergie et l'interaction d'échange qui tend à conserver le nombre maximal d'électrons non appariés. Si le champ est faible, l'énergie d'échange l'emporte et les complexes où l'ion métallique possède un nombre élevé d'électrons à spins parallèles (complexes à champ faible) sont stabilisés. Dans les champs forts, l'inverse tend à se produire.

Ces considérations permettent de prévoir une très grande stabilité des complexes octaédriques en champ faible pour les ions d^6(Co^{III}, Fe^{II}), les ions d^8 (Ni^{II}) ou les ions d^3 (Cr^{III}). On a alors une explication de la grande réactivité, pour la réduction du perester, des sels dans lesquels les métaux peuvent arriver à des états stabilisés. C'est le cas pour les sels de Co^{II} ($d^7 \longrightarrow d^6$) ou de Cr^{II} ($d^4 \longrightarrow d^3$). De la même manière, on comprend l'inertie des sels de Ni^{II} (d^8). Pour le Fe^{II} (d^6), on passe d'un état stabilisé à un état d^5, donc à une couche demi-saturée relativement inerte. La réactivité de Fe^{II} ($d^6 \longrightarrow d^5$), assez faible mais réelle, s'explique donc, de même que celle, encore plus faible de Mn^{II} ($d^5 \longrightarrow d^4$). Dans le cas de Cu^{I} (d^{10}), aucune stabilisation n'est prévisible par un champ d'une quelconque symétrie. Le passage à d^9 est ainsi possible mais la réactivité reste moyenne.

Ainsi, la théorie du champ de coordinence, en précisant les états stabilisés, permet d'expliquer la réactivité des différents catalyseurs dans la première étape. Notons que, mis à part le cas du cobalt, l'ordre des stabilités correspond à celui des potentiels normaux d'oxydoréduction en milieu aqueux. Grâce à ces simples considérations, nous savons pourquoi les meilleurs catalyseurs, pour la décomposition des composés peroxydiques, sont les sels de cobalt divalent. L'ordre d'activité prévisible :

$$Co^{II} \gg Cu^{I} > Fe^{II} \simeq Ni^{II}$$

pour certains ions de transition, a été confirmé par des études cinétiques récentes ([23]).

* b) Activité catalytique globale

Dans le cas de la réaction des peresters, il est impossible d'expliquer l'activité réelle des catalyseurs en tenant compte des seules possibilités de réduction. Dans la dernière phase, en effet, il se produit une oxydation des radicaux allyliques par le complexe métallique. Au cours de cette étape, le métal reprend un électron et retrouve son degré d'oxydation initial. En première approximation, il est prévisible qu'un catalyseur "bon réducteur" (parce qu'il va vers un état stabilisé) n'aura pas tendance à revenir à l'état initial et sera un "mauvais oxydant". On peut donc justifier la bonne activité globale du cuivre, réducteur moyen et oxydant moyen, pour lequel l'alternance des degrés d'oxydation I et II pendant les différentes phases de la réaction se trouve facilitée.

On pourrait également justifier pourquoi les sels de chrome II assurent la réduction du perester mais pas du tout l'oxydation, ou bien, rendre compte de l'activité intermédiaire des sels de Mn^{II} et Fe^{II}. Par contre, les bons rendements obtenus avec les sels de Co^{II} restent un problème non résolu.

Il est nécessaire de considérer que nous raisonnons sur des stabilités relatives de différents états mais que les stabilisations sont faibles en valeur absolue, aucun complexe ne pouvant être isolé dans nos conditions expérimentales. Les conclusions ne peuvent ainsi avoir un caractère nettement tranché. D'autre part, il faut tenir compte de l'intervention d'autres éléments relatifs aux possibilités de coordination des groupements benzoyloxy avec les différents ions métalliques.

Une étude de NYHOLM ([24]) précise les facteurs dont dépend la réactivité des complexes métalliques. Ce sont :

- la nature de la liaison atome central-coordinats
- l'énergie de stabilisation par le champ de coordinence
- l'état d'oxydation de l'atome central et le nombre des coordinats qui lui sont liés.
- la stéréochimie de l'édifice.

Les réactions chimiques peuvent affecter le métal seul, par des changements de degré d'oxydation, de nombre de coordinations ou de stéréochimie. Elles peuvent affecter l'ensemble métal-coordinats (réactions d'insertion) et les coordinats seuls. Si l'on veut examiner l'activité catalytique dans la réaction des peresters, les modifications relatives au métal sont seules à considérer et la nature des liaisons avec les coordinats ainsi que la stéréochimie des complexes sont les éléments prépondérants.

Dans les réactions d'oxydoréduction ([25]), l'échange d'électrons entraîne des déformations dans les configurations autour des ions. Ces réactions se trouvent facilitées quand les structures des ions oxydés et réduits sont voisines.

Si nous envisageons maintenant les deux catalyseurs les plus actifs dans la réaction des peresters, nous pouvons essayer d'expliquer pourquoi ils donnent des orientations opposées en nous basant sur la structure et la réactivité des complexes intermédiaires. Les halogénures cuivreux donnent des proportions prépondérantes de benzoates de pinocarvyle (90%) alors que les halogénures cobalteux, supérieurs lors de la réduction du perester, donnent des quantités importantes de benzoates de myrtényle (70 %). L'explication nous semble se trouver dans les différences au niveau des possibilités de coordination avec les groupements benzoyloxy.

Les halogénures cuivreux ont des structures tétraédriques ([16b]). La perte d'un électron conduit à un état d^9 et la structure favorisée est un octaèdre plus ou moins déformé. L'entrée des groupements benzoyloxy dans la sphère de coordination de l'ion est alors possible, et, au terme de la première étape, on a formé un complexe dans lequel sont engagés ces groupements. A l'approche du système allylique, l'oxydation se fera par transfert d'un complexant ([26]), l'orientation vers la forme à double liaison terminale

pouvant être liée à la stabilisation supérieure des doubles liaisons les moins substituées ([27]).

Les halogénures cobalteux ont déjà une structure octaédrique ([16h]). Si l'on considère que les six coordinats apportent six doublets, dix-huit électrons (12+6 du métal) servent à établir le complexe. On peut envisager que le 7ème électron d du métal soit rejeté sur une orbitale de grande énergie et soit ainsi, très facilement,cédé ([22b]). L'état d^6 que l'on atteint est stabilisé sous forme encore de complexe octaédrique, la couche périphérique à 18 électrons de l'ensemble étant alors analogue à celle d'un gaz rare. La similitude de la couche électronique périphérique avec celle du gaz rare voisin est, en effet, un facteur de stabilisation important pour les complexes des ions de transition ([28a]). Puisque la sphère de coordination de l'ion n'est pas modifiée au moment de la perte de l'électron, on ne peut envisager que les groupements benzoyloxy soient fortement liés au métal. Tout au plus peuvent-ils être engagés dans des complexes de la sphère externe. L'entrée des groupements benzoyloxy dans la sphère de coordination du métal ne pourrait être envisagée qu'au prix d'une substitution d'un coordinat halogénure. Ces réactions sont connues et procèdent par mécanismes SN_1 ou SN_2 ([29]) mais nous n'avons jamais constaté la présence de chlore ou de chlorures dans les produits de réaction. Ainsi, dans le cas du cobalt, les groupements benzoyloxy sont beaucoup plus libres que dans le cas du cuivre. Dans ces conditions, l'oxydation du radical allylique sera plutôt assurée par le sel de cobalt et le processus s'apparentera à un transfert électronique ([30]). L'évolution du radical allylique se fera vers un carbocation et, aucune stabilisation particulière ne pouvant être mise en cause, on obtiendra surtout le dérivé "thermodynamique" à double liaison dans le cycle.

En résumé, nous rejoignons dans nos conclusions l'hypothèse de KOCHI ([31]) qui avait pensé que le processus d'oxydation des radicaux allyliques était intermédiaire entre les deux images extrêmes, transfert électronique et transfert de complexant. La prépondérance de l'une ou l'autre apparaît liée à l'ion métallique et surtout à sa plus ou moins grande aptitude

à admettre de nouveaux coordinats quand la perte d'un électron modifie son degré d'oxydation. Si la perte d'un électron provoque un changement facile dans la symétrie autour de l'ion, des groupements benzoyloxy entrent dans la sphère de coordination et le retour à l'état initial du catalyseur suppose le transfert de ces coordinats sur le substrat oxydé. Si la symétrie ne varie pas, en fait si l'électron cédé est un électron d "externe", très labile, les anions benzoyloxy sont presque libres dans le milieu et l'oxydation des radicaux allyliques ne fait pas participer ces anions. Le transfert d'électron des radicaux au catalyseur donne des carbocations et, seulement à ce moment, les groupements benzoyloxy interviennent pour former des esters.

A travers les deux types de catalyseurs, halogénures de cuivre et halogénures de cobalt, nous voyons que les processus catalytiques peuvent être assez différents.

Les halogénures de cobalt réduisent le perester mais "complexent" peu les groupements benzoyloxy. Le retour à l'état initial, soit l'oxydation des radicaux allyliques, ne fait pas beaucoup intervenir ces groupements. Comme l'état du catalyseur après réduction du perester est stabilisé, l'oxydation des radicaux allyliques n'est pas facile ce qui explique peut être, par rapport au cuivre, les rendements abaissés, la nécessité d'opérer à température plus haute et les temps de réaction plus longs.

Les halogénures de cuivre ne sont pas les catalyseurs les plus efficaces pour réduire le perester mais leur activité globale est excellente parce que la phase d'oxydation des radicaux allyliques ne présente pas de difficulté. Après réduction du perester les groupements benzoyloxy sont associés à l'ion métallique et l'oxydation procède par transfert de ces groupements.

Dans ce cas, la discussion des résultats peut être rapprochée des interprétations des activités de certains éléments dans les processus de catalyse homogène. On conçoit que le complexe intermédiaire (obtenu ici après réduction du perester) doive être assez stable pour que sa

formation soit possible, mais qu'il doive être également assez labile pour réagir dès que les conditions (surtout la nature des réactifs antagonistes) sont un peu modifiées ([25]).

Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter d'expliquer les orientations différentes de la réaction en présence de sels de cuivre et de cobalt. De toute manière, la différence essentielle nous est apparue ici. Elle réside dans la possibilité qu'a le cuivre de s'associer avec les groupements benzoyloxy, possibilité que le cobalt n'a que très faiblement. Nous serons donc obligés de considérer les orientations comme liées soit à la prépondérance du transfert électronique, soit à la prépondérance du transfert de complexant.

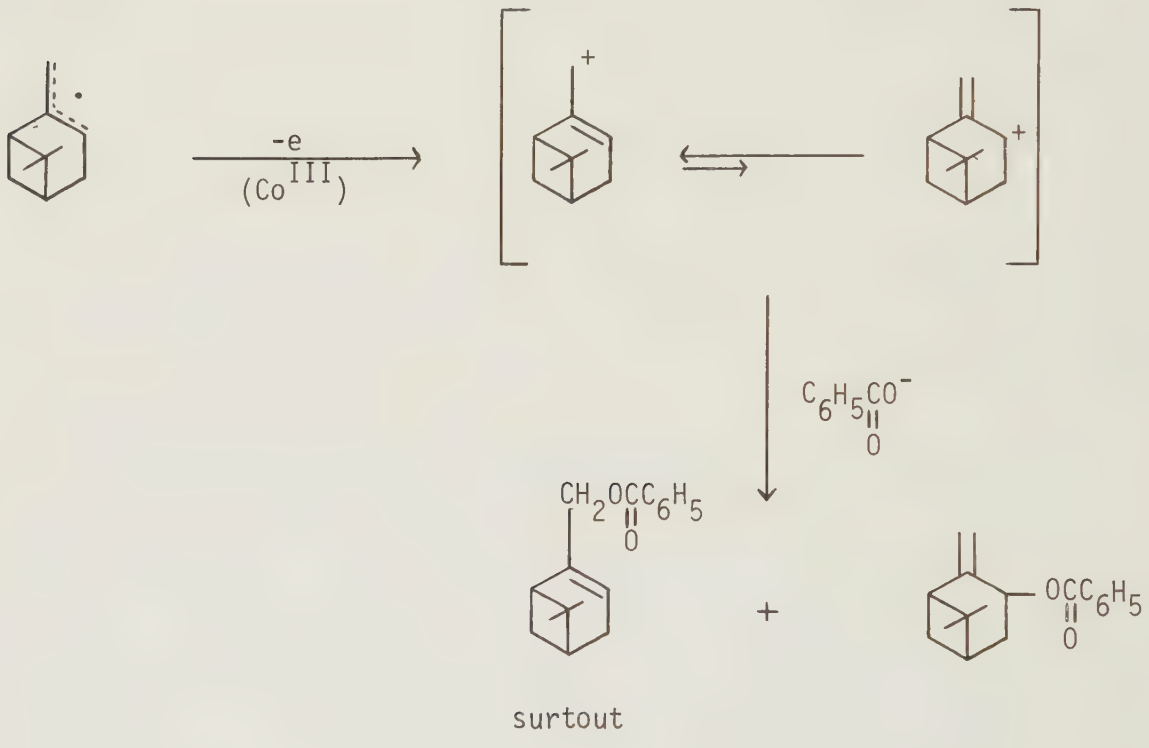
Avec les catalyseurs autres que les sels de cuivre ou de cobalt nous avons déjà envisagé l'aptitude à la réduction du perester. Les orientations des réactions dans chaque cas sont liées à l'intervention plus ou moins importante du transfert électronique et du transfert de complexant, les deux types de sels (cuivre et cobalt) représentant les deux cas extrêmes.

* c) Orientation lors de l'oxydation des radicaux allyliques

L'oxydation des radicaux allyliques par transfert électronique ne donne pas une orientation inattendue à la réaction. Le radical allylique, perdant un électron, possède un caractère de carbocation et tend à réagir, avec les anions benzoyloxy, sous une forme plus stabilisée que l'autre. Cette forme privilégiée dans l'état de transition peut être déduite de considérations d'ordre thermodynamique. Ainsi, MACKENZIE ([32]) a expliqué que, si un système allylique est substitué à une extrémité par des groupes alkyles, la charge du carbocation correspondant n'est pas totalement délocalisée et que le carbocation réagit plutôt par le sommet le moins substitué. De même, HUBERT et REIMLINGER ([33]) ont donné comme la plus stable, entre deux oléfines isomères allyliques, celle où la double liaison est la plus substituée et indiqué qu'en présence d'acides

ou sous l'effet de la température, les oléfines terminales sont isomérisées en leurs homologues à double liaison dans la chaîne.

La structure à double liaison dans le cycle étant plus stable que la structure à double liaison juxtacyclique dans le cas des pinènes, comme, du reste, dans la plupart des exemples analogues connus ([2]), il faut attendre d'une réaction catalysée par les sels de cobalt qu'elle conduise à des quantités prépondérantes de benzoate de myrtényle par rapport aux benzoates de pinocarvyle.



surtout

L'évolution normale vers les dérivés "thermodynamiques" apparaît ainsi liée à la notion de "liberté" de l'ensemble des éléments, radicaux allyliques et groupements benzoyloxy.

L'oxydation par transfert de complexant apparaît liée à une liberté moins grande aussi bien des radicaux allyliques que des groupements benzoyloxy. Dans le cas du cuivre elle conduit à la formation prépondérante d'esters de pinocarvyle.

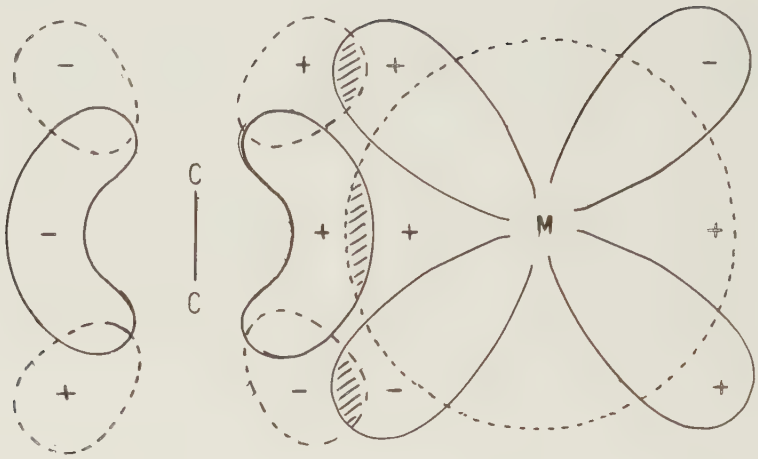
Dans la première partie nous avons fait état d'une hypothèse sur l'état de transition de l'oxydation des radicaux allyliques par transfert de complexant ([34]). Cet état de transition, dans le cas du β-pinène, peut être écrit de la manière suivante :

La réaction d'oxydation s'apparente alors à une réaction de substitution dans la sphère de coordination du métal. La double liaison tend à former un complexe π avec le métal. L'électron célibataire passe jusqu'à l'ion métallique par l'intermédiaire d'un pont (groupement benzoyloxy) et la liaison Cu^{II}-groupement benzoyloxy, affaiblie, se rompt, donnant les esters.

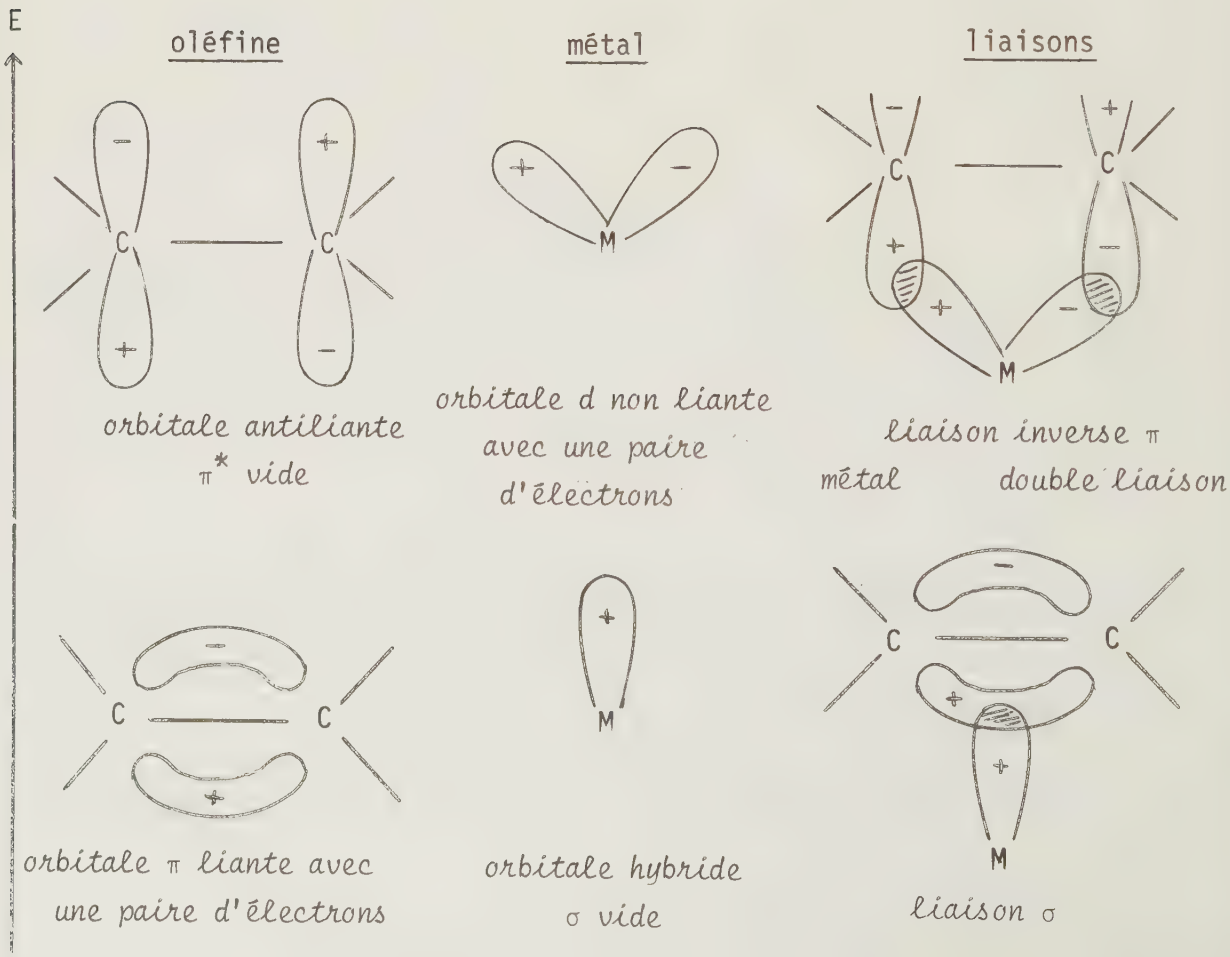
La formation prépondérante des benzoates de pinocarvyle est justifiée si l'on admet que les complexes π (double liaison–métal) sont plus stabilisés lorsque la double liaison est moins substituée ([27]).

Ceci peut se comprendre si l'on examine la structure des complexes π (métal-oléfines) qui a été bien décrite par DEWAR ([35]).

L'image que l'on peut en donner :



résulte du recouvrement d'orbitales justifié par le diagramme suivant ([28b]).



Le recouvrement d'une orbitale σ vide du métal et d'une orbitale π liante contenant deux électrons donne une liaison σ habituelle. Parallèlement, le recouvrement d'une orbitale d non liante du métal contenant deux électrons avec une orbitale antiliante π^* de la double liaison donne une liaison π qui a été appelée liaison inverse (les électrons venant du métal).

La liaison π inverse est responsable de la stabilité du complexe π, bien qu'elle affaiblisse la double liaison C-C. Pour s'établir, elle exige que le métal possède des orbitales d non liantes d'énergie convenable et les ions de transition vers la "droite" de la classification périodique (qui possèdent beaucoup d'électrons d) apparaissent favorables ([36]). Elle exige également que l'énergie des orbitales π^* antiliantes de la double liaison convienne et que le recouvrement soit le meilleur possible. Il apparaît que le recouvrement est plus facile et, donc, que la liaison inverse s'établit mieux lorsque la double liaison est moins substituée (soit plus proche de l'éthylène). Ceci explique qu'au moment de l'oxydation des radicaux allyliques, la structure à double liaison juxtacyclique soit stabilisée et que l'on obtienne plutôt les benzoates de pinocarvyle.

Notons que dans le cas du β-pinène un autre facteur intervient pour stabiliser davantage le complexe avec la double liaison juxtacyclique. Nous avons vu que le complexe s'établit par recouvrement d'orbitales π de la double liaison et d'orbitales d du métal. Ces dernières présentent un encombrement non négligeable, (le métal est à un degré d'oxydation bas et son rayon ionique assez élevé). Le recouvrement ne s'effectue donc dans de bonnes conditions que si la double liaison est bien dégagée. Dans le cas du β-pinène, la double liaison de la structure myrtényle, intracyclique, est "abritée" par la présence du pont gem-diméthylé alors que la double liaison juxtacyclique de la structure pinocarvyle est bien dégagée.

Ce facteur peut être un élément très important dans l'orientation des substitutions du β-pinène par les peresters en présence de sels de cuivre vers la formation de quantités prépondérantes de benzoates de pinocarvyle.

Un dernier facteur est en faveur de l'orientation vers la formation de benzoates de pinocarvyle lorsque l'on opère en présence de certains sels métalliques. Certains sels peuvent, en effet, former des complexes π avec les systèmes allyliques. C'est surtout le cas pour les sels de nickel (soit pour les ions d^8) mais les sels cuivreux (ions d^{10}) sont également aptes à l'établissement de tels complexes.

L'intervention de ces complexes est plus spectaculaire lors de la réaction de l'α-pinène et nous discuterons leur structure à l'occasion de l'étude de ce substrat. Toutefois, nous pouvons signaler ici que certains ont été isolés, le métal étant le nickel ou le palladium. Sous l'influence des conditions, ces complexes évoluent vers des complexes π, où la double liaison est localisée entre deux carbones et où le troisième sommet tend à donner une liaison σ avec le métal ([37]).

L'évolution des complexes allyliques vers des structures où la double liaison est localisée s'ajoutant à la dissymétrie entre les deux localisations possibles, liée à l'effet électronique et à l'effet stérique dont nous avons déjà parlé, constitue un élément supplémentaire d'orientation vers la structure pinocarvyle.

Pour prouver la réalité de l'intervention des complexes π-allyliques nous avons "catalysé" les réactions par des mélanges de sels de cuivre ou de cobalt avec des sels de nickel. Les résultats sont rapportés dans le tableau n° V.

Tableau n° V

Catalyseur	Température	Durée	Rdt	Pinocarvéols	Myrténol
$CoCl_2 + Cu_2Br_2$	80°C	4h	75%	53%	47%
$NiCl_2 + Cu_2Br_2$	80°C	3h	90%	93%	7%
$CoCl_2 + NiCl_2$	90°C	10h	60%	41%	59%

Si l'on se souvient que les sels de cobalt conduisent à de fortes proportions de myrténol et que les sels de nickel ne peuvent, seuls, décomposer le perester (Tableau n° III, p. 81), l'obtention de pinocarvéols, quand on associe les deux types de sels, conduit à penser qu'il y a bien intervention du complexe π-allylique de Ni^{II}.

* d) Conclusions

La substitution du β-pinène par les peresters en présence de sels de métaux de transition conduit à des esters de pinocarvyle et de myrtényle en proportions variables suivant le catalyseur. L'orientation particulière de la réaction catalysée par les sels de cuivre, que les premiers auteurs avaient pensée spécifique, est liée à la formation facile de complexes où les groupements benzoyloxy sont associés à l'ion métallique et où, transitoirement, les radicaux allyliques tendent à être associés à ce même ion.

L'obtention prépondérante de dérivés à structure myrtényle par réaction des hydroperoxydes en présence de sels de cuivre ([7]) s'explique mieux maintenant si l'on considère que, dans ce cas, les radicaux réagissants sont libres, c'est à dire non engagés dans des complexes avec le métal.

Notons qu'au début de notre travail nous avions supposé que la formation d'eau dans la réaction des hydroperoxydes était responsable de l'absence d'intervention du cuivre. Des essais de réaction des peresters effectués en introduisant de l'eau dans le milieu nous ont montré que les rendements étaient un peu abaissés mais que l'orientation restait la même. Ceci confirme que l'orientation de la réaction n'est pas tellement liée aux conditions opératoires mais simplement à la complexation des groupements (benzoyloxy pour les peresters) ou à leur non complexation, c'est à dire leur plus grande liberté (cas des radicaux peroxy avec les hydroperoxydes).

C - REACTION AVEC L'α-PINENE

Quelques auteurs ont soumis des alcènes isomères à la réaction des peresters et la similitude des résultats obtenus avec certains, en particulier les butènes-1 et -2 ([38]), a posé certains problèmes d'interprétation. Pour comparer les comportements de deux oléfines isomères quant à la position de la double liaison, nous avons effectué l'étude de la réaction du perbenzoate de t-butyle avec l'α-pinène, 13, dans les mêmes conditions qu'avec le β-pinène. En fait, les comparaisons devraient porter sur des oléfines capables de donner, par arrachement d'hydrogène, le même radical allylique. Dans ces conditions, seulement, les similitudes ou différences dans les orientations des réactions seraient significatives. Avec l'α-pinène, des problèmes d'un autre ordre que la simple comparaison des évolutions d'un même système allylique nous sont apparus.

L'α-pinène est isomère du β-pinène par l'enchaînement - groupement méthyle, double liaison intracyclique - et il peut donner le même radical allylique. L'α-pinène offre aussi la possibilité de formation d'un autre radical allylique en raison de la présence d'un groupement méthylène en α de la double liaison. La délocalisation porte alors sur trois atomes de carbone du cycle en C_6 et l'évolution du radical n'a aucun rapport avec les réactions du β-pinène. Bien que l'établissement du second type de radical allylique apparaisse, théoriquement, plus probable que celui du radical correspondant à la structure β-pinène, nous avons observé la formation de quantités importantes de dérivés identiques à ceux obtenus avec le β-pinène. Il nous a fallu, alors, envisager une orientation particulière des réactions liée à des phénomènes nouveaux, différents des processus que nous avons déjà eu l'occasion de discuter.

Au cours de l'étude des réactions de l'α-pinène, nous avons adopté des conditions opératoires identiques à celles déjà décrites pour le β-pinène. Pour examiner les raisons de la formation de produits peu attendus, dérivant de la structure β-pinène, nous avons été amenés à utiliser, comme catalyseurs, des mélanges d'halogénures cuivreux et de sels de métaux de transition aptes à la complexation π-allylique (Nickel ou Palladium).

I) FORMATION DES RADICAUX ALLYLIQUES - ESTERS ATTENDUS

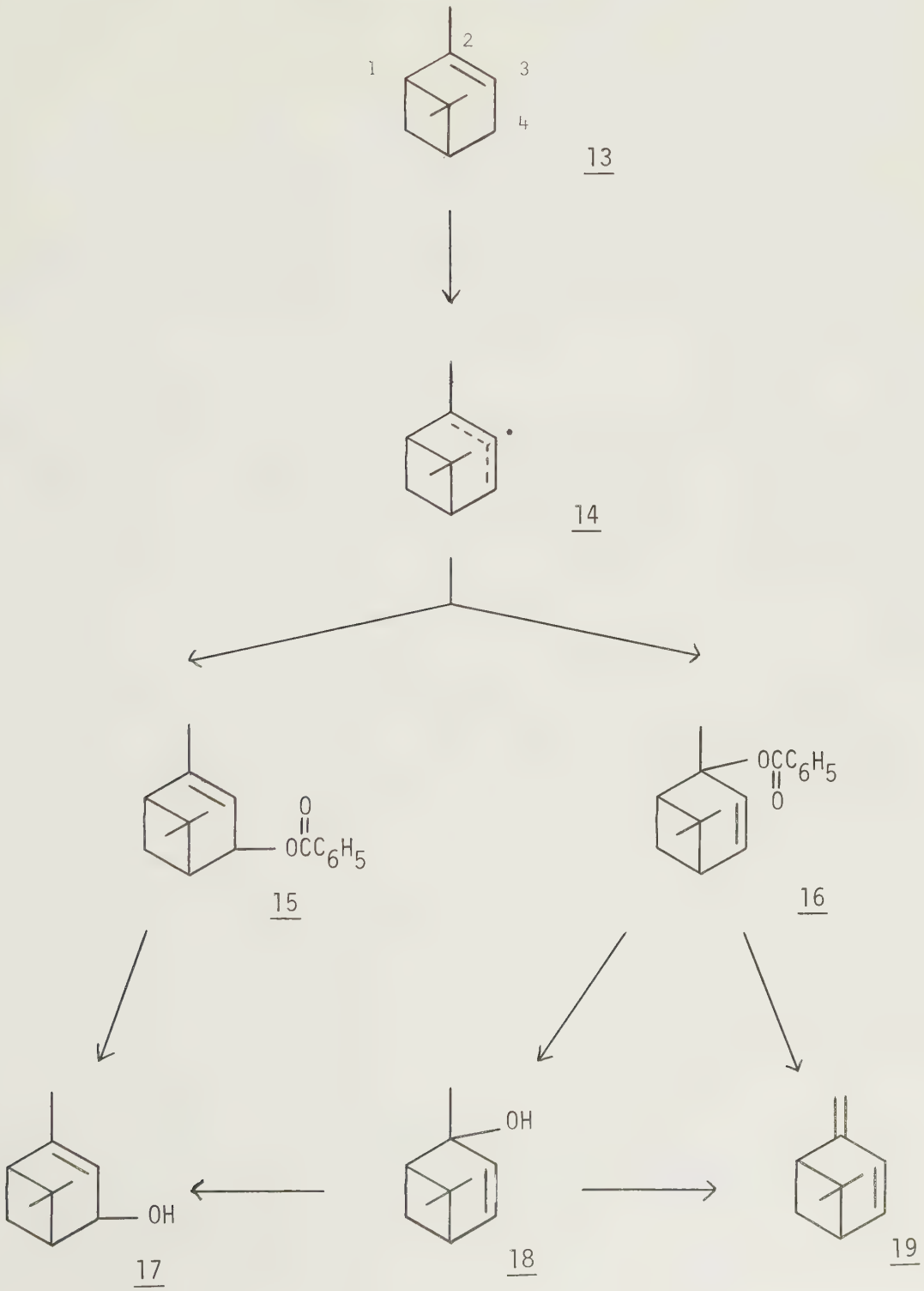
La molécule d'α-pinène, 13, possède deux positions possibles d'attaque allylique, sur les atomes de carbone 4 (secondaire) et 10 (primaire). Comme dans le cas du β-pinène, on n'observe pas la formation de produits attribuables à un arrachement d'hydrogène sur le carbone tertiaire 1 . La même hypothèse peut d'ailleurs être avancée pour justifier l'absence de réactivité de ce sommet.

* a) Arrachement d'hydrogène en 4

Il provoque la formation du radical allylique 2-3-4, 14, dont l'oxydation donnera les benzoates de verbényle, 15, et de pinène-3 yle-2, 16. Par saponification, ces esters conduiront aux verbénols, 17, et pinène-3 ols-2, 18 .

Que ce soit sur les alcools ou sur les esters, l'étude quantitative ne peut être réalisée de la même manière que lors de la réaction du β-pinène. En effet, dans les conditions où nous opérons, le benzoate de pinène-3-yle-2 tend à subir une isomérisation en benzoate de verbényle. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par WHITHAM ([39]) qui a préparé l'acétate de verbényle par isomérisation de l'acétate de pinène-3 yle-2 en solution benzénique, en présence d'acide acétique et à des températures du même ordre que celles où nous opérons pendant la réaction du perbenzoate avec l'α-pinène. D'autre part, CRIEGEE ([40]) a montré qu'à température à peine plus

Attaque allylique en 4



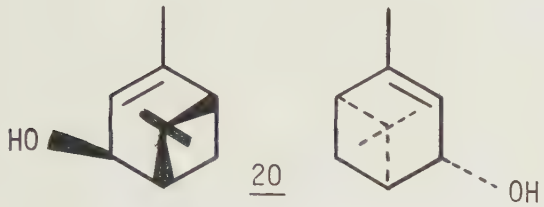
élevée, les esters de pinène-3 yle-2 subissent une pyrolyse qui conduit à l'acide et à un diène, le verbénène, 19. BAIN ([41]) ou FISCHER ([42]) ont obtenu du verbénène en distillant les produits de l'autoxydation de l'α-pinène.
Enfin, l'isomérisation du pinène-3 ol-2 en verbénol, par l'effet de la température est également possible ([39]).

Ainsi, dans nos conditions opératoires, il n'est pas possible d'évaluer avec précision les quantités relatives de verbénol et de pinène-3 ol-2. L'orientation de l'oxydation du système allylique 2-3-4, 14, ne peut être discutée puisque, quelle qu'elle soit, le mélange final contient une quantité de verbénol augmentée, de façon impossible à évaluer, au détriment du pinène-3 ol-2.

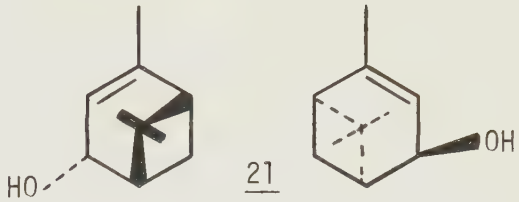
L'orientation vers l'un ou l'autre des esters isomères dérivant du même radical allylique a été discutée en détail lors de l'étude du β-pinène. Avec l'α-pinène, ce problème passe au second plan et ce que l'on observe est plutôt une compétition entre oxydation du radical 14, et formation de produits dérivant du radical 2, identique à celui donné par le β-pinène. Notre étude a surtout porté sur cette compétition et la seule donnée que nous avons utilisée a été le rendement global en esters attribuables à l'attaque sur le carbone 4. Expérimentalement, nous n'avons pas cherché à isoler les benzoates de pinène-3 yle-2. Au contraire, nous nous sommes placés dans des conditions favorables à leur isomérisation totale en benzoates de verbényle. Souvent, nous n'avons pu éviter la pyrolyse et la formation d'acide benzoïque et de verbénène. Les rendements que nous indiquerons seront des rendements corrigés, la quantité d'alcool déduite de la quantité de verbénène isolé étant ajoutée à celle d'alcool effectivement obtenue. Cette technique enlève un peu à la précision des analyses quantitatives mais aucune autre ne nous a permis une meilleure approche des résultats réels.

Le produit correspondant à l'attaque allylique en 4 étant le verbénol, 17, nous avons comparé ses rendements avec les rendements en pinocarvéol, 5, et myrténol, 6. Nous avons vérifié que la saponification s'effectue de la même façon pour les trois esters.

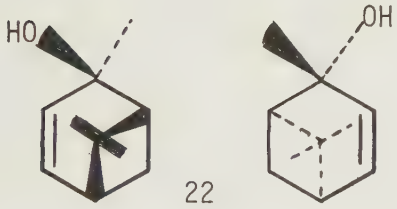
Comme le pinocarvéol, le verbénol ou le benzoate de verbényle présentent une possibilité d'isomérie cis-trans. Dans le cis-verbénol, 20, le groupement OH est du même côté que le pont gem-diméthylé par rapport au plan moyen du cycle en C_6. Dans le trans-verbénol, 21, le groupement OH est du côté opposé (43).



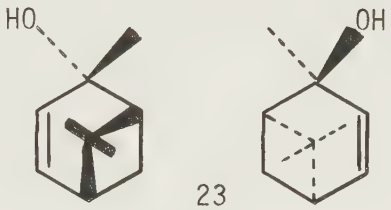
20



21



22



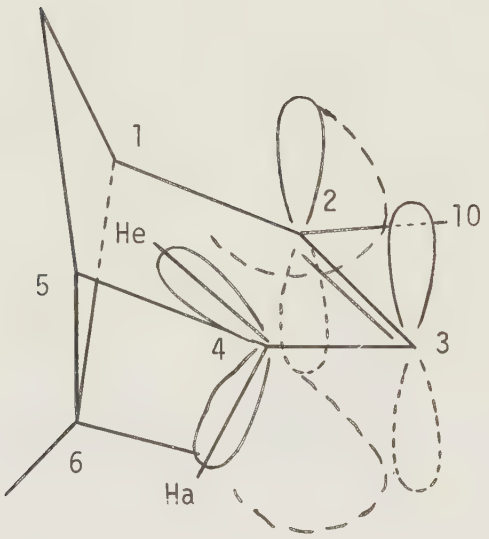
23

Lorsque nous avions envisagé la formation des isomères cis et trans du pinocarvéol, l'obtention de très faibles quantités de dérivés cis s'expliquait par la moindre chance d'arrachement de l'hydrogène pseudo-équatorial du carbone 3, le départ de l'hydrogène pseudo-axial permettant d'établir très facilement le radical allylique 2.

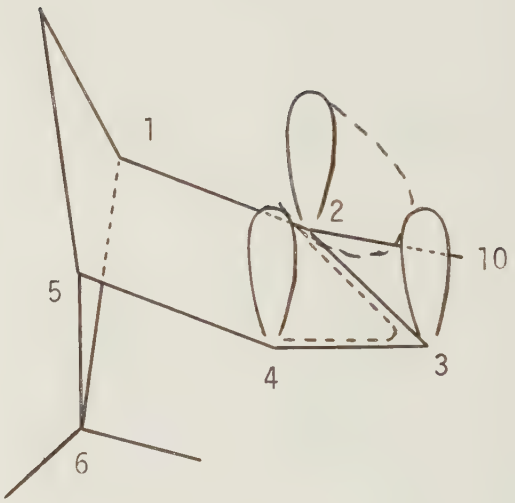
Dans le cas de l'α-pinène, le carbone 4, en α de la double liaison intracyclique, se trouve dans le plan de celle-ci. Le plan moyen du cycle en C_6 est alors pratiquement bissecteur de la direction des deux liaisons C-H qui sont rejetées vers l'extérieur du cycle. L'arrachement de l'un ou l'autre des hydrogènes pseudo-axial et pseudo-équatorial donne, avec la même difficulté, le radical allylique 14.

Les proportions de dérivés cis pourraient donc être importantes mais un autre facteur permet de comprendre pourquoi ces dérivés sont encore largement minoritaires. Le pont gem-diméthylé gêne, en effet, l'approche par les radicaux t-butoxy de l'hydrogène axial dont l'attaque donnerait le dérivé cis.

Positions d'attaque sur le carbone 4 de l'α-pinène



Radical donnant naissance au pinène-3 ol-2

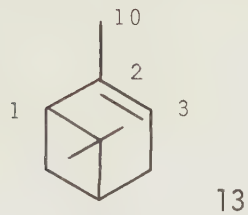


Dans ce cas, du reste, l'étude stérique précise est empêchée par le phénomène d'isomérisation du benzoate de pinène-3 yle-2 ou du pinène-3 ol-2 en benzoate de verbényle ou verbénol. Les benzoates de pinène-3 yle-2 peuvent, en effet, exister sous deux formes cis, 22, et trans, 23, mais la direction axiale de l'orbitale p fait prévoir la formation presque exclusive du dérivé trans.

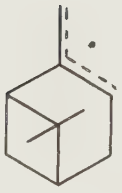
Nous avons vérifié que l'ester trans est isomérisé en benzoate de trans-verbényle qui conduit au trans-verbénol. Pour l'isomère cis, les conclusions sont moins nettes, l'isomérisation en benzoate de trans-verbényle n'étant pas exclue.

Ainsi, en plus des réactivités différentes des atomes d'hydrogène sur le carbone 4 de l'α-pinène, la formation de benzoate de trans-pinène-3 yle-2 puis son isomérisation en benzoate de trans-verbényle peut expliquer

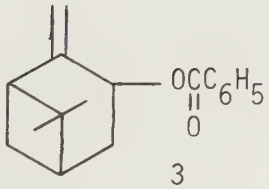
Attaque allylique en 10



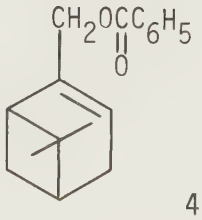
13



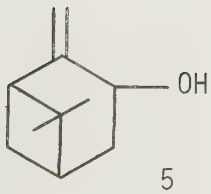
2



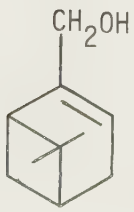
3



4



5



6

pourquoi les quantités de cis-verbénol que nous avons observées n'ont jamais excédé 4 à 5 % des quantités totales de verbénols.

La formation des deux isomères correspondant au même mécanisme, nous ne tiendrons compte, lors des discussions des résultats, que de la quantité globale de verbénols.

* b) Arrachement d'hydrogène en 10

Il provoque la formation du radical allylique 10-2-3, 2, identique à celui obtenu après arrachement d'hydrogène sur le carbone 3 du β-pinène. L'oxydation de ce radical conduira aux benzoates de pinocarvyle, 3, et de myrtényle, 4, et, par saponification aux pinocarvéols, 5, et myrténol, 6.

Notons que, dans les différents essais, nous avons obtenu des proportions relatives toujours aussi faibles (2 %) de cis-pinocarvéol par rapport à l'ensemble des pinocarvéols. Dans les discussions nous ne tiendrons compte que de la quantité globale de ces alcools.

Pinocarvéols et myrténol correspondent à l'attaque allylique sur le carbone 10. En fait, ils traduisent, pour l'α-pinène, un comportement identique à celui du β-pinène. Lors de l'étude de la compétition entre l'attaque allylique en 4 et un processus donnant les mêmes résultats qu'une attaque allylique en 10, nous comparerons les quantités de verbénols formées avec celles de la somme pinocarvéols et myrténol.

* c) Compétition entre les attaques en 4 et 10

Le carbone 4 est un carbone secondaire et le carbone 10 un carbone primaire. A priori, donc, l'arrachement d'hydrogène doit être plus facile en 4.

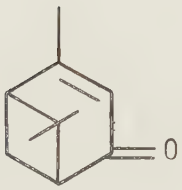
Dans la réaction de l'hydroperoxyde de t-butyle avec l'α-pinène en présence de chlorure cuivreux, l'une des étapes, à l'image de ce qui se passe dans la réaction des peresters, consiste en l'arrachement d'hydrogène allyli-

que par des radicaux t-butoxy. Les conclusions tirées de l'étude de cette réaction peuvent nous servir à prévoir la réactivité des différents sommets. FILLIATRE ([44]), dans ces conditions, a trouvé une réactivité 11 fois supérieure pour le carbone 4 que pour le carbone 10. Compte tenu de la présence de trois hydrogènes sur le carbone primaire et deux sur le carbone secondaire, ce résultat nous ferait prévoir l'obtention de 85 % environ de verbénols (attaque en 4) pour 15 % environ de l'ensemble pinocarvéols, myrténol.

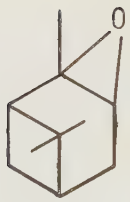
Nous verrons qu'en réalité les quantités de pinocarvéols formées sont nettement supérieures à ces prévisions. Lorsque nous essaierons de justifier l'obtention de ces quantités, un élément de jugement ne devra pas nous échapper. En effet, dans leurs études de réactivité à l'arrachement d'hydrogène, WALLING et THALER ([8]) ont trouvé des rapports de 12/1 pour des liaisons C-H secondaires et primaires dans des composés saturés, mais ils ont observé des rapports de 61/20/1 pour des liaisons C-H secondaires et primaires allyliques, et primaires saturées.

La grande réactivité des deux types de liaison C-H allyliques explique l'abaissement de la sélectivité (le rapport secondaire/primaire n'est plus que de 3). D'autre part, WALLING et THALER ont émis que la nature du radical allylique formé influe sur la réactivité des sommets à l'arrachement d'hydrogène, cette réactivité étant différente si, par exemple, la délocalisation dans le radical allylique intervient entre un carbone primaire et un carbone secondaire ou entre deux carbones secondaires.

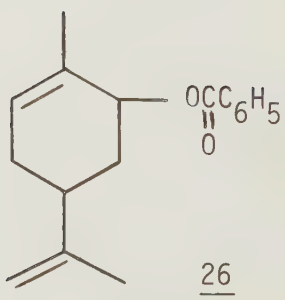
La diminution de la sélectivité lors des arrachements d'hydrogène nous permettra, si nous pouvons invoquer une meilleure stabilisation de l'un des types de radicaux allyliques possibles, d'admettre, suivant les conditions, des changements dans les ordres de réactivité et de comprendre comment l'attaque allylique sur le carbone primaire peut se trouver plus favorisée que l'attaque sur le carbone secondaire.



24



25



26

* d) Produits secondaires dérivant du seul substrat

Les benzoates de verbényle d'une part, de pinocarvyle et de myrtényle d'autre part, sont les produits principaux formés après réaction du perbenzoate de t-butyle avec l'α-pinène. Les alcools correspondants nous serviront seuls à l'interprétation des mécanismes.

Parallèlement, l'α-pinène subit quelques réactions secondaires qui conduisent à des quantités toujours faibles de verbénone, 24, époxy-2,3 pinane, 25, benzoate de trans-carvyle, 26 .

II) REACTION CATALYSEE PAR LE BROMURE CUIVREUX

En présence de bromure cuivreux, à 80°C, la réaction du perbenzoate de t-butyle avec l'α-pinène conduit, avec un rendement de 72 %, à un mélange d'esters bicycliques qui, saponifié, donne les pourcentages d'alcools suivants :

Verbénols, 17, : 58 % (dont 3% de cis et 55% de trans).

Pinocarvéols, 5, : 37 % (dont 2% de cis et 35% de trans).

Myrténol, 6, : 5%

Si nous rapprochons ce résultat des prévisions qui avaient pu être faites en fonction de réactions analogues, nous constatons que la quantité de pinocarvéols est anormalement élevée.

Il faut signaler, qu'opérant dans des conditions un peu différentes (110°C, proportions relatives d'α-pinène et de perbenzoate de t-butyle de 2/1 contre 4/1 pour nous), HEIKMAN, BAECKSTROM et TORSSELL ([45]) ont obtenu les mêmes esters avec des rendements plus bas, dus probablement à l'influence de la température. Les proportions d'alcools (verbénols: ≃ 33%, pinocarvéols : 19%, myrténol: ≃ 5%) confirment nos résultats mais, si ces auteurs

pensent que le mécanisme séquentiel déjà envisagé rend compte de la formation des produits, nous ne pensons pas que la quantité élevée de pinocarvéols s'explique de cette manière.

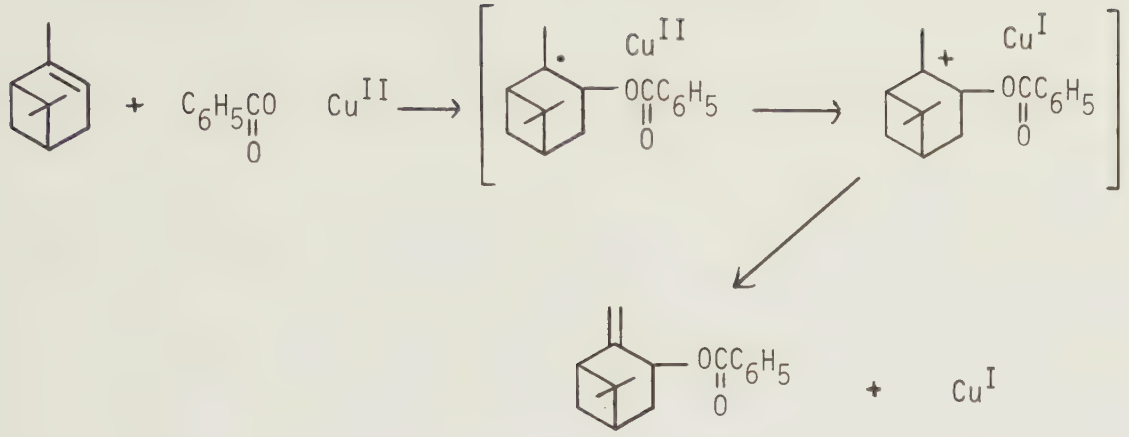
S'il n'intervient aucun autre phénomène au moment de l'arrachement d'hydrogène par les radicaux t-butoxy, les verbénols représentent l'attaque sur le carbone 4 et la somme des pinocarvéols et myrténol représente l'attaque sur le carbone 10. Dans notre cas, en fonction des pourcentages relatifs de dérivés correspondant aux deux attaques (58/42), l'arrachement d'hydrogène serait presque aussi probable sur le carbone primaire 10 que sur le carbone secondaire 4. Ceci est en contradiction avec les rapports de réactivités déterminés par FILLIATRE ([44]). Il est donc nécessaire de faire intervenir d'autres éléments que les transferts de chaîne par les radicaux t-butoxy.

Par contre, l'obtention de quantités de benzoates de pinocarvyle prépondérantes devant celles de benzoate de myrtényle s'explique de la même manière que lors de la réaction du β-pinène en présence de sels cuivreux. Si un quelconque processus conduit à la formation du radical allylique, 2, il est normal, après l'oxydation par transfert de complexant, d'isoler de l'ordre de dix fois plus de benzoates de pinocarvyle que de benzoate de myrtényle. Aux incertitudes de mesure près, c'est bien ce que nous observons.

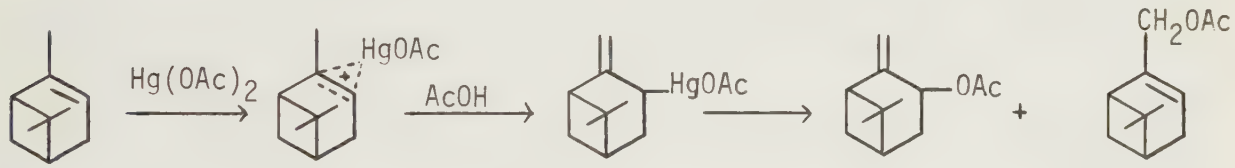
Précisons à nouveau que nous ne pouvons étudier l'orientation de l'oxydation, par le complexe, du radical allylique, 14, les verbénols correspondant à la somme des composés résultant de l'attaque en 4. Nous devons nous borner au seul examen de la compétition entre les attaques en 4 et en 10.

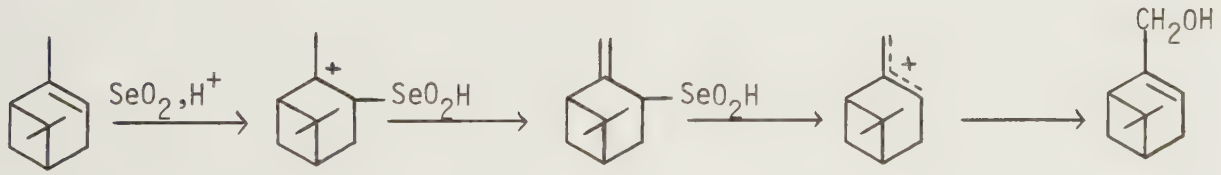
Dans un premier mémoire ([14]) nous avions formulé une hypothèse capable de rendre compte de la formation de benzoates de pinocarvyle. Nous admettions une compétition entre arrachement d'hydrogène sur le carbone 4 de l'α-pinène et addition de radicaux benzoyloxy sur la double liaison, donc sur le carbone 3.

Suivant le mécanisme ci-dessous, l'oxydation du radical alkyle formé par addition s'effectuait par transfert électronique donnant un carbocation qui, après élimination d'hydrogène, conduisait au benzoate de pinocarvyle.



Cette hypothèse nous était suggérée par les résultats de WIBERG et NIELSEN ([46]) lors de l'action de l'acétate mercurique sur l'α-pinène ou de KERGOMARD ([47]) lors de l'action de l'anhydride sélénieux sur ce même substrat. Les mécanismes proposés étaient les suivants :





A la lumière des résultats de nos études plus récentes, nous ne pensons plus qu'un tel mécanisme donne la meilleure justification. En effet, le passage par un état de carbocation devrait nous conduire à des résultats équivalents à ceux de la réaction du β-pinène catalysée par les sels de cobalt. La quantité de benzoate de myrtényle devrait être prépondérante. D'autre part, la réaction d'addition devrait se produire avec le β-pinène ,

d'autant mieux que certains travaux ([48]) ont montré que les additions sont plus faciles sur le β-pinène que sur l'α-pinène. Or jamais nous n'avons invoqué pour le β-pinène, une addition de groupements benzoyloxy qui se traduirait par la formation, soit de benzoate de myrtényle, soit de benzoates à structure monocyclique.

Nous avons donc été amenés à rechercher d'autres explications possibles à l'orientation très particulière de la réaction.

Une première indication nous a été fournie par l'étude de la réaction catalysée par le chlorure cobalteux. A 100°C et au bout de 9 heures les rendements en esters bicycliques sont médiocres (38 %). Après saponification on obtient :

71% de verbénols
10% de pinocarvéols
19% de myrténol.

dans le mélange d'alcools. On retrouve ainsi l'orientation vers la formation de myrténol déjà observée lors de l'étude du β-pinène mais, surtout, on constate que la compétition entre les attaques sur les sommets 4 et 10 donne des résultats plus conformes à ce que l'on avait initialement prévu. La réaction tend à redevenir "normale".

L'aptitude du cuivre à effectuer l'oxydation des radicaux allyliques par transfert de complexant et l'aptitude du cobalt à effectuer cette même oxydation par transfert électronique ne peut pas rendre compte de la différence des influences sur la compétition entre les deux types d'arrachement d'hydrogène. L'autre différence entre cuivre et cobalt est la possibilité pour l'ion cuivreux de former des complexes π-allyliques, possibilité bien moindre pour l'ion colbalteux. Connaissant cette différence nous avons fait porter notre intérêt sur les possibilités d'orientation des réactions par ce type de complexation.

III) HYPOTHESE DE L'INTERVENTION DE COMPLEXES π-ALLYLIQUES

* a) Formation de ces complexes

On connaît à l'heure actuelle de nombreux exemples de complexes π-allyliques assez stables pour être isolés. Leurs conditions de formation obéissent aux règles rencontrées en chimie de coordination. D'une part, l'ion de transition tend à s'entourer d'un certain nombre de coordinats de manière à être placé au centre d'une structure géométrique favorable. D'autre part, l'ion de transition tend à former un complexe tel que la somme des électrons périphériques (d) et des électrons apportés par les coordinats soit de 18 électrons, la couche externe du complexe étant alors identique à celle d'un gaz rare. Dans les complexes avec les coordinats à champ fort, c'est le cas pour les systèmes allyliques, la tendance vers la couche électronique périphérique inerte prédomine ([28a]). Cette tendance admet, malgré tout, de nombreuses exceptions, le nickel, par exemple, donnant de nombreux complexes stables dans lesquels il manque plusieurs électrons par rapport au gaz rare ([22c]).

L'une des caractéristiques principales des ions de transition capables de former des complexes π-allyliques est leur aptitude à entrer dans des complexes de structure carrée plane. Cette aptitude est surtout marquée pour les ions d^8 (Ni^{II}, Pd^{II}, Rh^{I}, Pt^{II}), qui, bien qu'il n'y ait aucune distorsion de JAHN-TELLER dans leurs complexes octaédriques, tendent à éloigner les deux coordinats situés au-dessus et au-dessous du plan des quatre autres. La tendance est attribuée, en général, à la possibilité de recouvrement des orbitales d avec les orbitales π des coordinats, plus grande dans les complexes plans que dans les complexes de toute autre géométrie. Elle est augmentée, d'ailleurs, avec les ions plus lourds (Pd^{II}, Pt^{II}), par rapport à Ni^{II}, les orbitales 4d ou 5d, plus volumineuses que les 3d, exigeant plus de place pour que le recouvrement soit assuré ([16g]).

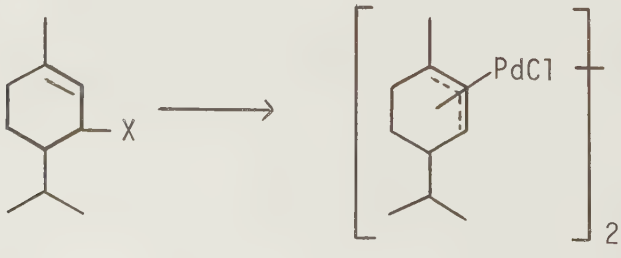
En fonction de cette caractéristique, nous voyons maintenant pourquoi les sels de Ni^{II} ou Pd^{II}, par exemple, sont les plus aptes à former

des complexes π-allyliques. Les ions d^{10}, capables également de donner des complexes plans, possèdent la même propriété, mais à un degré moindre. Les sels de Cu^{I}, Ag^{I} ou Hg^{II} forment effectivement des complexes π-allyliques, mais, plus facilement, des complexes π avec les oléfines ([22d]).

Bien que l'on connaisse quelques complexes π-allyliques dits "isoleptiques" ([49]) dans lesquels seuls des systèmes allyliques sont associés au métal (pris en général au degré d'oxydation 0), les complexes les plus stables sont très facilement obtenus par réaction d'un alcène permettant la délocalisation allylique avec un halogénure du métal. C'est ainsi que le dimère du chlorure de cyclooctadiène-1,5-rhodium^{I} est préparé par traitement de l'octadiène avec le chlorure de Rhodium^{III} en milieu alcool éthylique à 80°C ([50-51]). De même, des complexes de dérivés terpéniques sont préparés par action du tétrachloropalladate (Pd^{II}) de sodium sur ces dérivés en milieu méthanolique vers 60°C ([52]). Enfin, certains auteurs ont suivi, par des mesures de dichroïsme circulaire, la formation très facile d'un complexe du β-pinène par réaction avec le tétrachloropalladate de sodium en milieu n-propanol ([53]).

Même si le milieu n'est pas très apte à capter de l'hydrogène, il semble bien que l'oléfine élimine un atome d'hydrogène, donnant le système allylique qui s'associe au sel métallique.

Dans d'autres techniques, on fait réagir le chlorure de palladium (Pd^{II}) avec une oléfine substituée. Ainsi, DENT, LONG et WILKINSON ([54]) ou GRAY, JACKSON et ROONEY ([55]) obtiennent le di-μ-chloro-bis-$\left[\right.$(1,2,3-trihapto-p-menthène-1)$Pd^{II}\left.\right]$ par réaction de $PdCl_2$ avec respectivement les cis- et trans-p-menthène-1,2 ols-3 et les chloro-3 p-menthènes-1,2.



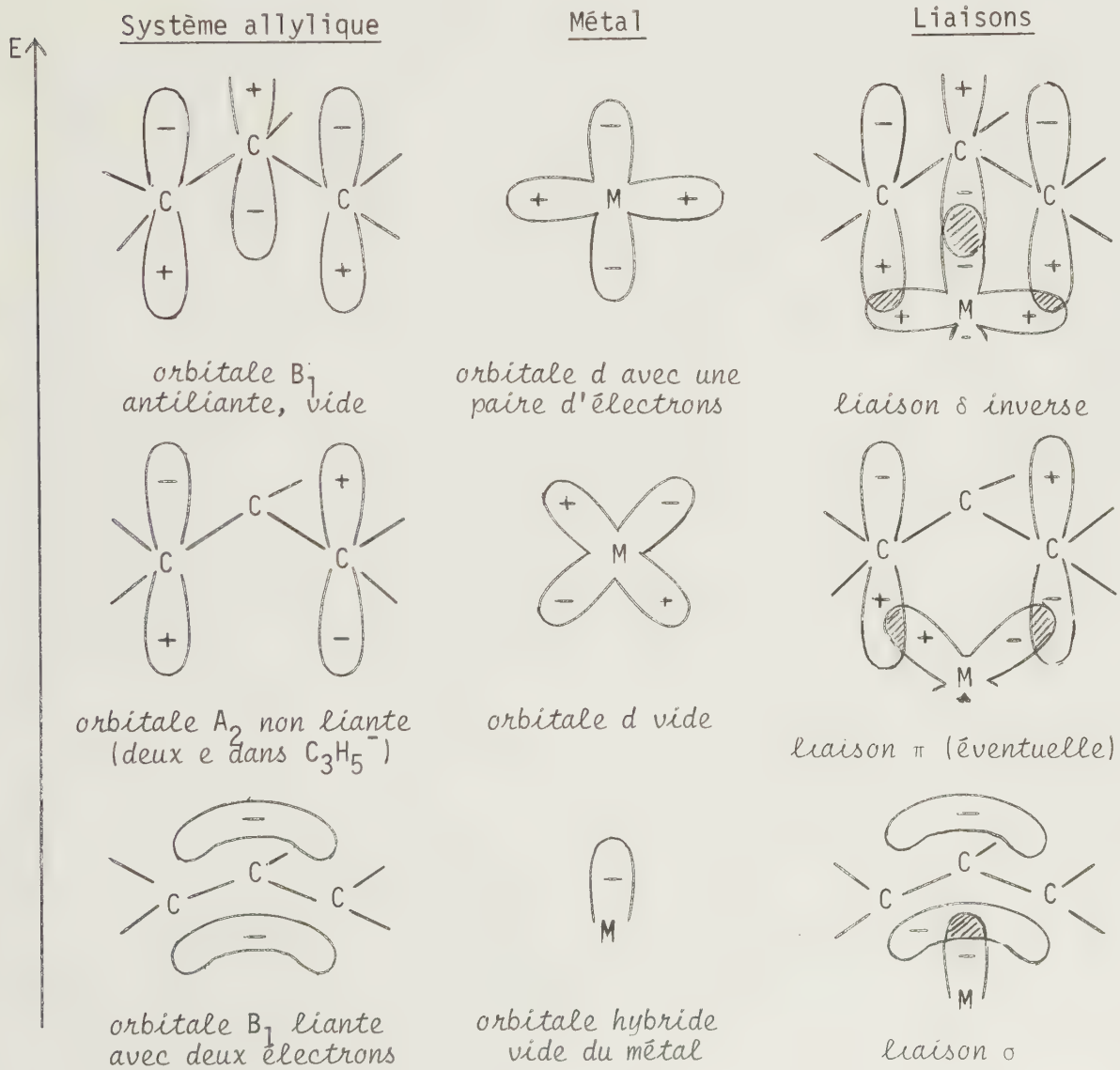
X = OH ([54])

X = Cl ([55])

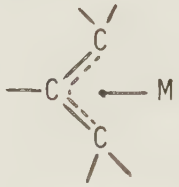
Quel que soit son mode de formation, l'existence transitoire d'un complexe π-allylique pourra donc être envisagée, lors de nos réactions, si les catalyseurs sont aptes à former de tels complexes.

* b) Structure et évolution des complexes

La nature des liaisons dans les complexes π-allyliques peut être déduite du schéma suivant (^{28}C) :



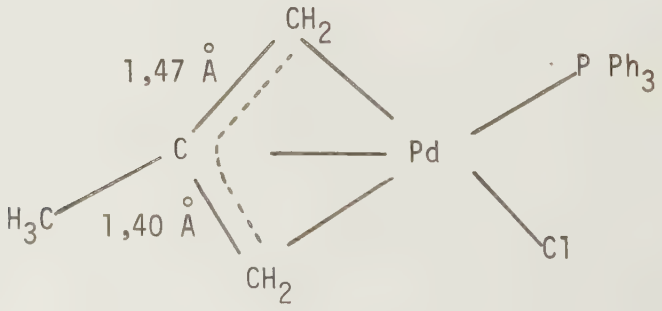
Si l'on compare les liaisons dans ces complexes avec celles qui interviennent dans les complexes π-oléfiniques (page 100), on conçoit, dans le premier cas, la possibilité d'une compétition entre deux types de structures. L'électron célibataire peut être délocalisé sur les trois sommets, le système allylique, symétrique, ayant trois liaisons avec le métal.



L'électron célibataire peut aussi être localisé sur l'un ou l'autre des deux sommets extrêmes, permettant l'établissement d'une liaison type σ et d'une liaison π avec l'ion métallique. Deux formules limites peuvent alors décrire la structure :

Lorsque la liaison π inverse entre oléfine et métal s'établit facilement, on peut penser que le second type de structure est favorisé.

PAUSON ([56]) a rapporté des exemples de dissymétrie entre les deux méthylènes de systèmes allyliques. Ainsi, pour le complexe ci-dessous, des mesures cristallographiques ont montré que l'une des liaisons C-CH_2 se rapproche d'une double liaison, l'autre étant plus voisine d'une simple liaison ([57]).



Dans ce cas, certes, la dissymétrie peut être attribuée aussi à l'influence différente des deux types de substituants de l'ion métallique, mais des exemples d'évolution non équilibrée de complexes montrent que la dissymétrie peut être le fait du système allylique lui-même. POWELL, ROBINSON et SHAW ([58]) ont réalisé, par mesures de résonance magnétique nucléaire, l'étude de la conversion de complexes π-allyliques du Palladium^{II} en complexes σ-allyliques. CHIEN et DEHM ([59]) ont effectué l'étude du même phénomène en présence de solvants différents.

Dans un grand nombre de processus de catalyse homogène, on explique les mécanismes en admettant que des complexes allyliques, en présence de réactifs, évoluent vers des formes particulières où la double liaison se trouve localisée entre deux atomes de carbone. Des études de l'influence de divers complexants des ions métalliques sur l'orientation de la localisation de l'électron célibataire ont été effectuées ([17]). De même, KWIATEK, MADOR et SEYLER ([60]) ont admis l'existence parallèle d'un complexe π- et d'un complexe σ-allyliques lors de l'hydrogénation du butadiène en présence de $[HCo(CN)_5]^{3-}$

L'orientation vers un système moins délocalisé est probablement due, lorsque l'ion métallique permet l'établissement de liaisons π inverses, au meilleur recouvrement - orbitales d, orbitales π - dans les complexes π-oléfiniques que dans les complexes allyliques. La double liaison oléfinique est en effet, dans un complexe, perpendiculaire au plan défini par l'ion métallique et ses autres complexants, alors que le plan des trois atomes de carbone du système allylique fait un angle supérieur à 100° avec ce même plan - ion métallique, complexants - ([61]).

Lorsque l'évolution vers une double liaison localisée est possible, la forme la plus favorisée est, en général, celle où la double liaison est la moins substituée. Ceci est probablement dû, aussi, au meilleur recouvrement d'orbitales pour des systèmes plus proches de l'éthylène qui reste le cas idéal. Des facteurs électroniques peuvent aussi jouer un rôle et l'on trouve des exemples ([16h]) où des complexes de systèmes allyliques substitués sur un sommet évoluent vers des complexes σ dans lesquels la double liaison est localisée entre le carbone médian et le groupement méthylène.

* c) Complexes π-allyliques au cours des réactions de l'α-pinène

Lorsque nous effectuons la réaction du perbenzoate de t-butyle avec l'α-pinène, ce dernier se trouve en présence de bromure cuivreux capable de donner des complexes π-allyliques. Ces complexes peuvent être responsables de la proportion anormalement élevée de benzoates de pinocarvyle.

On peut formuler trois hypothèses sur leur mode d'intervention.

α) Isomérisation des esters

Après réaction, le milieu contient de l'alcool t-butylique et paraît favorable à la formation de complexes π-allyliques des benzoates de verbényle. Ceux-ci pourraient se transposer en complexes des benzoates de pinocarvyle. Nous avons abandonné cette hypothèse après avoir soumis à l'action de $PdCl_2$, le benzoate de trans-verbényle en solution dans un mélange d'α-pinène et d'alcool t-butylique. L'ester est, en effet, resté inchangé. Un tel processus était d'ailleurs peu vraisemblable puisque le complexe avec le benzoate de pinocarvyle aurait dû être assez fragile pour libérer l'ester, alors que le complexe avec le benzoate de verbényle, pourtant plus instable, n'aurait pas libéré son ester.

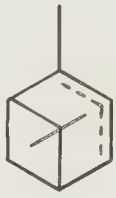
β) Arrachement d'hydrogène facilité sur le carbone primaire

Nous savons que, lors de l'arrachement d'hydrogène, la sélectivité des radicaux t-butoxy vis à vis d'atomes de carbone primaires ou secondaires allyliques est très diminuée et que la réactivité de chaque type de carbones

dépend de la stabilité du radical allylique qui peut être formé ([8]).

Si nous admettons que le radical, 2 , forme un complexe plus stable que le radical, 14 , nous pouvons penser qu'en présence de Cu^{I}, l'attaque allylique sur le carbone primaire en 10 est plus favorisée que dans les conditions habituelles. Une partie de l'α-pinène réagit donc de la même manière que le β-pinène.ce qui explique l'obtention de benzoates de pinocarvyle et aussi celle de benzoate de myrtényle.

2



14

En fait, si l'obtention de quantités prépondérantes de benzoates de pinocarvyle est légitime après formation du radical, 2 , le mécanisme que nous faisons intervenir pour l'établissement du radical est discutable. Tout revient, en effet, à une attaque concertée du radical t-butoxy sur le carbone primaire pour la seule raison que le radical allylique engendré par cette attaque est plus facilement complexé que le radical obtenu après arrachement d'hydrogène sur le carbone secondaire.

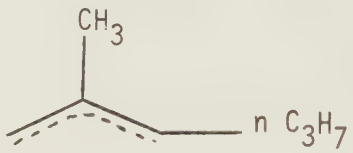
γ) Stabilisation de la double liaison avant réaction

Puisque nous avons vu que les complexes π-allyliques peuvent se former spontanément, nous avons le droit d'invoquer leur existence , à titre transitoire, sans admettre une attaque concertée des radicaux t-butoxy. En présence de Cu^{I}, l'α-pinène tend à éliminer un hydrogène pour donner le complexe. Nous n'avons d'ailleurs ici qu'une formulation, que nous

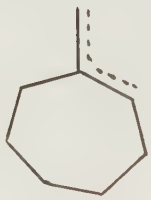
pensons plus logique, de l'hypothèse précédente, les radicaux t-butoxy restant nécessaires pour capter l'hydrogène.

Pour justifier l'obtention de pinocarvéols, c'est à dire justifier que l'α-pinène réagisse en partie comme le β-pinène, il nous faut comprendre pourquoi c'est le complexe π-allylique du radical, 2, qui est favorisé et non le complexe du radical, 14.

HUTTEL ([62]) a indiqué que les complexes π-allyliques du Palladium^{II} sont plus facilement formés avec des oléfines très substituées et que les oléfines -1 et -2 donnent, en général, le même complexe dans lequel le système allylique est terminal. Cet auteur a décrit, par exemple, le complexe obtenu dans le cas du méthyl-2 hexène-2 ([63]).

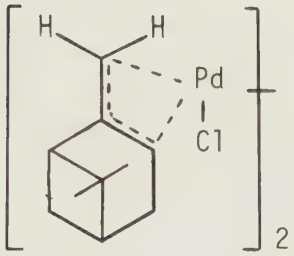


De la même manière il a indiqué que dans les complexes formés à partir du méthyl-1-cycloheptène ([64 - 65]), le système allylique est extérieur au cycle.



KIKUCHI a observé des résultats analogues avec les complexes de l'isophorone (triméthyl-2,5,5 cyclohexanone) ([66]).

Pour compléter les indications qui nous font opter pour un complexe plus stable du radical , 2, nous disposons des travaux de DUNNE et Mc QUILIN ([67]) qui, par action du tétrachloropalladate (Pd^{II}) disodique dans le méthanol sur le β-pinène et l'α-pinène, obtiennent le même complexe.



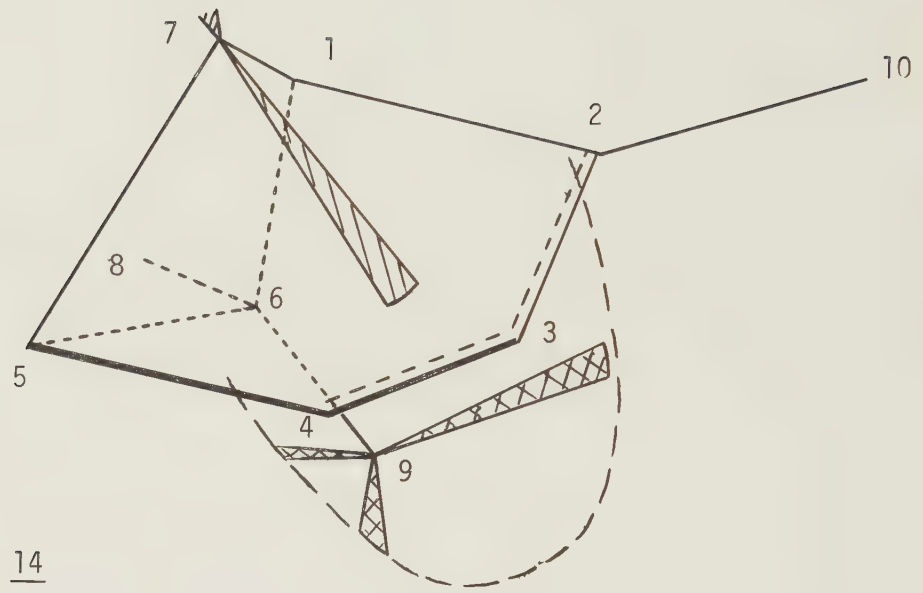
Ces différents résultats confirment notre hypothèse. En présence d'un ion capable de donner des complexes π-allyliques, l'α-pinène va tendre, en partie, à réagir de manière identique au β-pinène. Nous pouvons déjà prévoir que cette tendance sera d'autant plus forte que la complexation sera plus facilitée.

δ) Facteur stérique dans l'orientation vers le radical, 2 .

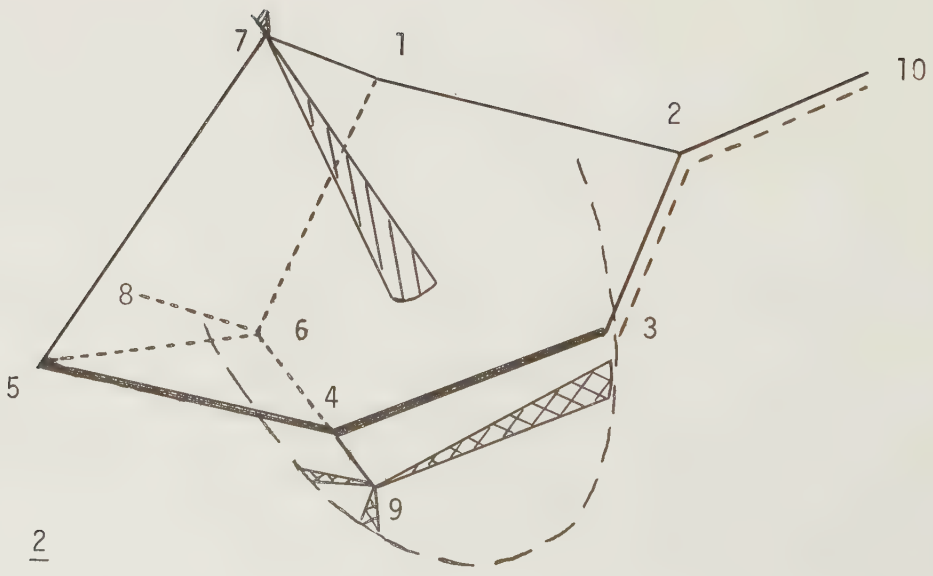
Nous avons déjà vu que les raisons invoquées pour justifier la stabilisation des complexes où le système allylique est terminal sont d'ordre électronique (il est nécessaire de disposer d'orbitales d'énergie convenable) ou d'ordre stérique. Le recouvrement des orbitales π et des orbitales d du métal doit être le meilleur possible et, donc, le système allylique doit être près de la perpendiculaire au plan défini par l'ion métallique et ses autres complexants. Cette dernière condition est mieux remplie par un système allylique terminal ou extérieur à un cycle que par un système allylique à l'intérieur d'une chaîne ou d'un cycle, la géométrie étant, dans ces derniers cas, plus rigide et la planéité plus difficile à atteindre.

Dans le cas de l'α-pinène, un facteur stérique d'une autre nature et d'une tout autre importance se manifeste.

Si nous essayons d'envisager un complexe π-allylique du radical, 14, il faut que les orbitales d du métal soient le plus possible à la perpendiculaire du plan des atomes de carbone 2, 3 et 4. Or, à peu près à la perpendiculaire du système allylique, se trouvent, d'un côté un groupement



14



2

méthyle du pont gem-diméthylé, de l'autre l'atome d'hydrogène pseudo-axial de l'atome de carbone 7. L'accès des orbitales π du système allylique par les orbitales d du métal est, donc, considérablement gêné.

Par contre, dans un complexe du radical, 2, le plan perpendiculaire au système allylique 10, 2, 3 est beaucoup moins encombré. De là, une plus grande stabilité des complexes du radical, 2, que du radical, 14.

Le schéma que nous donnons ci-contre essaie de traduire l'encombrement à la perpendiculaire des deux systèmes allyliques ([68]).

Le même facteur stérique peut d'ailleurs être invoqué pour expliquer pourquoi la double liaison juxtacyclique est stabilisée en présence de métaux aptes à la complexation. Dans le complexe allylique du radical, 2, la liaison C_2 - C_3 est encore "abritée" par le pont gem-diméthylé. L'évolution, en présence de réactifs, vers un radical où la double liaison localisée en C_{10} - C_2 sera facilement complexée n'est donc pas anormale. Cette explication peut être donnée aussi bien dans le cas de l'α-pinène que dans celui du β-pinène.

ε) Conclusions

Lorsque l'α-pinène se trouve placé dans des conditions permettant l'établissement de complexes π-allyliques, une compétition s'installe entre arrachement d'hydrogène au carbone 4 par les radicaux t-butoxy et formation du complexe. Pour des raisons de recouvrement plus ou moins facile d'orbitales et, ici, également à cause de la "protection" du système allylique, 14, par effet stérique, le complexe avec le système allylique, 2, est plus stabilisé et se forme seul ou, au moins, de manière largement prépondérante. La compétition se traduit alors par la formation de dérivés résultant de l'attaque en 4 (benzoates de verbényle) et de dérivés du système allylique, 2 . A

l'image de ce qui se passe dans le cas du β-pinène en présence de sels de cuivre, le complexe allylique, 2, réagit sous une forme dissymétrique, les effets électroniques et stériques jouant pour favoriser la forme où la double liaison est à l'extérieur du cycle. Cette dernière évolution ne se produit qu'au moment de la réaction d'oxydation, l'aptitude du Cu^{I} à former des complexes π-oléfiniques devenant l'élément prépondérant. Elle conduit à la formation de benzoates de pinocarvyle et d'un peu de benzoate de myrtényle, si bien que l'image finale de la compétition est la formation de produits dérivant de la structure α-pinène (verbényle) et de produits dérivant de la structure β-pinène (pinocarvyle et myrtényle).

En présence de catalyseurs mauvais complexants π-allyliques (Co^{II}), la compétition n'existe pratiquement pas. On obtient surtout des benzoates de verbényle, les benzoates de pinocarvyle et de myrtényle formés pouvant résulter de l'attaque attendue pour environ 15 à 20 % sur le carbone primaire en 10.

En présence d'ions cuivreux, une partie du catalyseur assure le processus séquentiel de réaction et l'autre partie, stabilisant un peu le complexe allylique, favorise l'obtention de quantités de benzoates de pinocarvyle supérieures à ce que l'on serait en droit d'attendre.

Alors que l'explication que nous avions donnée, par intervention d'une réaction d'addition sur la double liaison de l'α-pinène, ne pouvait être étendue au cas du β-pinène, l'orientation par les complexes π-allyliques est compatible avec les résultats observés pour les deux hydrocarbures.

IV) REACTIONS DE L'α-PINENE EN PRESENCE DE BONS COMPLEXANTS π-ALLYLIQUES

Dans le but de confirmer que l'intervention des complexes allyliques est responsable de l'obtention de quantités élevées de benzoates de pinocarvyle, nous avons utilisé, comme catalyseurs, de bons complexants. Nous

avons déjà précisé que les meilleurs complexants allyliques sont les ions d^8 (Ni^{II}, Pd^{II}, ...) mais, également, que ces ions n'ont aucune influence sur le perester et ne peuvent assurer les étapes du processus séquentiel nécessaires à la formation des esters.

Comme, lors de la réaction catalysée par le bromure cuivreux, nous avons admis que le catalyseur servait en partie à assurer la complexation π-allylique, il était logique d'utiliser des mélanges de sels cuivreux et de sels de $Nickel^{II}$ ou de $Palladium^{II}$.

Nos différents résultats sont rassemblés dans le tableau n° VI ([69]).

En présence de $NiCl_2$, la quantité de benzoates de pinocarvyle est supérieure à celle formée en présence de Cu_2Br_2. Cette quantité est encore fortement augmentée en présence de $PdCl_2$.

Dans notre hypothèse, le bromure cuivreux assure la réduction du perester dans la première étape de réaction. Dans la seconde étape, l'arrachement d'hydrogène au carbone 4 est concurrencée par l'établissement du complexe π-allylique avec le radical 2. Au moment de l'oxydation par le complexe - groupement benzoyloxy - Cu^{II} -, le radical allylique réagit pour donner les benzoates de verbényle et, éventuellement, de pinène-3 yle-2, mais les produits finalement isolés ne sont que les benzoates de verbényle. Le complexe allylique du radical 2, en présence de Cu^{II}, tend à réagir sous deux formes où la double liaison est localisée soit en position juxtacyclique, soit en position intracyclique. La double liaison juxtacyclique formant plus facilement des complexes π-oléfiniques, la première forme est favorisée et l'oxydation conduit à des quantités prépondérantes de benzoates de pinocarvyle devant le benzoate de myrtényle.

Nous admettons ainsi que la stabilité différente des deux complexes π-allyliques possibles explique l'orientation de la réaction d'abstraction d'hydrogène vers la formation du radical 2. Cette orientation est d'autant plus marquée que l'aptitude du catalyseur à la complexa-

Tableau n° VI ([69])

Catalyseur	Conditions	Rendement en benzoates 15, 7, 4	Verbénols 17	Pinocarvéols 5	Myrténol 6
Cu_2Br_2	80°C - 4h	72%	58%	37%	5%
$CoCl_2$	90°-100°C 9h	38%	71%	10%	19%
$NiCl_2$ $PdCl_2$	80 à 100°C 15h	*Le perester est inchangé après 15 heures de contact avec le "catalyseur".*			
$NiCl_2$+Cu_2Br_2 (1/1)	80°C 4h	75%	47%	48%	5%
$PdCl_2$+Cu_2Br_2 1/1	80°C 4h	75%	19%	76%	5%
$PdCl_2$+Cu_2Br_2 1/5	80°C 4h	75%	19%	76%	5%
$PdCl_2$+Cu_2Br_2 5/1	80°C 4h	75%	19%	76%	5%
$PdCl_2$+Cu_2Br_2 (ε)	80°C 4h	*On revient aux résultats de Cu_2Br_2 seul mais il faut très peu de Palladium pour que son orientation s'impose.*			
$PdCl_2$+Cu_2Br_2 (ε)	80°C 4h	*Il faut très peu de Cu_2Br_2 pour que la réaction se produise.*			
$PdCl_2$+Cu_2Br_2 1/1	110°C	*Réaction autoaccélérée de décomposition thermique du perester*			
	50°C	*Réaction lente 40 à 50%*	≃ 50%	≃ 45%	< 5%

tion π-allylique est plus affirmée.

Lorsque la compétition entre création du radical 14, difficilement complexé, et création du radical 2, fortement complexé, a tourné plus ou moins en faveur de la seconde, nous expliquons l'obtention de benzoates de pinocarvyle en quantités prépondérantes par rapport aux benzoates de myrtényle par une plus grande aptitude de la double liaison juxtacyclique à donner un complexe π-oléfinique qui la stabilise plus que la double liaison intracyclique.

Les essais que nous avons effectués en présence de mélanges de Cu_2Br_2 et $PdCl_2$ en proportions variables confirment le parallélisme des interventions des deux types de sels. Les très faibles quantités de l'un ou de l'autre nécessaires pour obtenir toujours les mêmes résultats montrent, d'une part que leurs interventions sont indépendantes, d'autre part que les complexes que nous invoquons n'ont qu'une existence très brève liée à la faible quantité de Cu^{I} ou Pd^{II} présente en solution à un quelconque moment de la réaction.

Les effets liés à la température sont moins nets mais indiquent que la gamme dans laquelle la réaction s'effectue dans de bonnes conditions est limitée. L'affaiblissement du rendement en benzoates de pinocarvyle lorsque l'on opère à 50°C pourrait être un élément surprenant, le complexe le plus stable devant, théoriquement, être plus favorisé à plus basse température. L'explication peut se trouver dans le fait que la température possède une influence sur la stabilité des complexes mais aussi sur la compétition entre l'établissement des deux types de radicaux allyliques, l'arrachement d'hydrogène en 4 pouvant être moins défavorisé quand la température est abaissée.

L'obtention de quantités accrues de benzoates de pinocarvyle en présence de bons complexants π-allyliques confirme notre hypothèse de l'intervention de ces complexes. L'augmentation considérable de ces quantités avec le palladium fait ressortir l'importance du facteur stérique dans

l'orientation.

Le palladium est donné comme meilleur complexant π-allylique que le nickel, surtout en raison de sa tendance quasi exclusive à former des complexes plans ([16i]).

La différence la plus marquante réside dans l'encombrement plus important des orbitales 4d de Pd^{II} par rapport aux orbitales 3d de Ni^{II}.

Comme certains groupements de la molécule d'α-pinène encombrent le plan perpendiculaire au système allylique, 14, alors que le plan perpendiculaire au système allylique, 2, est plus dégagé, il est normal que l'approche soit rendue plus difficile pour des orbitales d plus volumineuses et, donc, que, plus les orbitales sont importantes, plus la compétition tourne en faveur de la formation du radical, 2 .

V) CONCLUSIONS

La réaction du perbenzoate de t-butyle avec l'α-pinène est fortement influencée par la nature des catalyseurs.

Lors de l'étude des réactions du β-pinène, nous avions pu dégager deux modes d'intervention des catalyseurs au moment de l'oxydation des radicaux allyliques et définir dans quelles conditions on pouvait être maître de l'orientation de la réaction.

Avec l'α-pinène, une étude similaire est de peu d'intérêt puisque, après formation du radical allylique 2, on retrouve le cas du β-pinène et, après formation du radical allylique 14, même si une orientation particulière favorise l'obtention de benzoates de pinène-3 yle-2, c'est toujours les benzoates de verbényle qui sont obtenus à la fin de la réaction.

Par contre, l'étude d'un second type d'activité des catalyseurs, différant de l'aptitude à la réduction du perester ou de l'aptitude

à l'oxydation des radicaux allyliques, peut être réalisée avec l'α-pinène. Cette activité se manifeste, pour certains sels métalliques, par la formation de complexes allyliques et l'orientation des réactions vers l'établissement puis l'évolution des complexes les plus stables.

En présence de bons complexants π-allyliques, l'α-pinène peut conduire à des quantités élevées de benzoates de pinocarvyle et, donc, donner des résultats très voisins de ceux obtenus avec le β-pinène.

Notons que la formation presque exclusive de benzoates de pinocarvyle dans le cas du β-pinène et, en présence de mélanges de catalyseurs, l'obtention des proportions élevées de ces mêmes benzoates de pinocarvyle avec l'α-pinène, constituent les éléments essentiels des réactions catalysées avec les peresters.

Ces orientations sont, en effet, très inhabituelles en chimie radicalaire. Nous avons déjà cité les travaux de LALANDE et FILLIATRE ([7]) qui, lors des réactions des hydroperoxydes catalysées par les halogénures cuivreux, obtiennent surtout le dérivé myrtényle dans le cas du β-pinène et les dérivés verbényles dans le cas de l'α-pinène, les dérivés pinocarvyles n'étant, alors, pas du tout représentés.

HUBERT et REIMLINGER, dans des études d'isomérisation d'oléfines, soit en milieu alcalin ([2]), soit sous l'effet de la température ou de catalyseurs ([33]), signalent que l'isomérisation des structures à double liaison juxtacyclique en structures à double liaison intracyclique est fréquente mais que la réaction inverse se produit rarement.

On connaît quelques exemples de réactions dans lesquelles le β-pinène conserve sa structure ([70]), mais les cas où l'α-pinène réagit en donnant une structure β-pinène sont très rares.

Enfin, des essais d'isomérisation directe de l'α-pinène en β-pinène ont été effectués et n'ont toujours donné que de très faibles rendements ([71] - [72] - [73]). Seul BROWN ([74]) a réalisé l'isomérisation α- vers β-pinène en effectuant l'hydroboration de l'oléfine et en déplaçant l'isomère, lié au bore, par l'undécène-1.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. DE WOLFE et W.C. YOUNG, chapitre 10, p. 682 dans S. PATAÏ, "The Chemistry of alkenes", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, London, 1964.

(2) A.J. HUBERT et H. REIMLINGER, Synthesis, 1969, p. 97.

(3) G. SOSNOVSKY et S.O. LAWESSON, Angew. chem., 1964, 76, 218.

(4) J.K. KOCHI et H.E. MAINS, J. org. Chem., 1965, 30, 1862.

(5) J.P. BAIN, A.B. BOOTH et E.A. KLEIN, U.S.P., 2 863 882 du 9 déc. 1958.

(6) E. MONTAUDON, H. FRANÇOIS et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1969, p. 2773.

(7) R. LALANDE et C. FILLIATRE, Bull. Soc. chim., 1962, p. 792.

(8) C. WALLING et W. THALER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3877.

(9) W.A. PRYOR, "Free Radicals", Mc Graw Hill Book Co., New York, 1966, p. 142.

(10) R. NORMAN, Chemistry in Britain, 1970, 6, 66.

(11) G. DUPONT et R. DULOU, Bull. Soc. chim., 1950, p. 1115.

(12) R. LALANDE et M. CAZAUX, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 4567.

(13) Des extraits de ce tableau ont été donnés dans : R. LALANDE et J.J. VILLENAVE, C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 1825.

(14) J.J. VILLENAVE, H. FRANÇOIS et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1970, p. 599.

(15) R.W. FUEST, Thèse, Rutgers University, New Brunswick (N.J.), 1963.

(16) F.A. COTTON et G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", 2nd edition, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, London, 1968.

a) p. 895
b) p. 896
c) p. 873
d) p. 834
e) p. 849
f) p. 825
g) p. 891
h) p. 863
g) p. 713
h) p. 783
i) p. 712

(17) G.H. HENRICI-OLIVÉ et S. OLIVÉ, Angew. Chem., internat. Edit., 1971, 10, 105.

(18) H.A. JAHN et E. TELLER, Proc. Roy. Soc., 1937, A 164, 220.

(19) D. MONNIER, W. HAERDI et Y. RUSCONI,"Chimie analytique", Librairie de l'Université, Georg et Cie S.A., Genève, 1968, p. 289.

(20) A.B. BLAKE et F.A. COTTON, Inorg. Chem., 1964, 3, 5.

(21) L.E. ORGEL,"Chimie des métaux de transition - Théorie du champ des ligandes", traduction française de C. TROYANOWSKY, Monographies DUNOD, 1964.

(22) B.E. DOUGLAS et D.H. Mac DANIEL,"Concepts and Models of Inorganic chemistry", Blaisdell Book Co, New York, 1965.

a) p. 351 c) p. 340

b) p. 342 d) p. 379

(23) C. FILLIATRE, J. GAUTHIER et R. LALANDE, Résultats non publiés.

(24) R.S. NYHOLM, 3ème Congrès International de Catalyse, Amsterdam, 1964.

(25) J. VEDRINE, Application de la théorie du champ de coordinence à la catalyse, Chimie Moderne, 1970, XV, n° 91, p. 47.

(26) J. KOCHI, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4815.

(27) F. BASOLO et R.G. PEARSON,"Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley and Sons, New York, 1958, p. 352.

(28) R.B. KING,"Transition-Metal organometallic chemistry", Academic Press, New York, 1969.

a) p. 5 c) p. 32

b) p. 26

(29) F. BASOLO et R.G. PEARSON,"Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1968, p. 124.

(30) H. de LA MARE, J. KOCHI et F. RUST, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2013.

(31) J.K. KOCHI, Tetrahedron, 1962, 18, 483.

(32) K. MACKENZIE, chapitre 7, p. 419, dans S. PATAÏ,"The chemistry of alkenes", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, London, 1964.

(33) A.J. HUBERT et H. REIMLINGER, Synthesis, 1970, p. 405.

(34) Voir référence (96) de la première partie.

(35) M.J.S. DEWAR, Bull. Soc. chim., 1951, 18, C 79.
(36) R. JONES, Metal π complexes with substituted olefins, Chemical Reviews, 1968, p. 785.
(37) J. POWELL, S.D. ROBINSON et B.L. SHAW, Chemical Communications, 1965, 5, p. 78.
(38) J.K. KOCHI, J. amer. chem. Soc., 1963, 84, 774.
(39) G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1961, p. 2232.
(40) R. CRIEGEE, Angew. Chem., 1958, 70, 173.
(41) J.P. BAIN et W.Y. GARY, U.S.P., 2 911 442, 3 Nov. 1959.
(42) R.N. MOORE, C. GOLUMBIC et G.S. FISHER, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1173.
(43) M.A. COOPER, J.R. SALMON et D. WHITTAKER et U. SCHEIDEGGER, J. chem. Soc., 1967, 12, 1259.
(44) C. FILLIATRE, Thèse Doct. ès Sciences Physiques, Bordeaux, 1969.
(45) H. HEIKMAN, P. BAECKSTRÖM et K. TORSSELL, Acta chem. scand., 1968, 22, 2034.
(46) K.B. WIEBERG et S.D. NIELSEN, J. org. Chem., 1964, 29, 335.
(47) A. KERGOMARD, Ann. Chim.,1953, 8, 158.
(48) M. CAZAUX, Thèse Doct. ès Sciences Physiques, Bordeaux, 1970.
(49) G. WILKE, B. BOGDANOVIC, P. HARDT, P. HEIMBACH, W. KEIM, M. KRÖNER, W. OBERKIRCH, K. TANAKA, E. STEINRÜCKE, D. WALTER et H. ZIMMERMAN, Angew. chem. internat. Edit., 1966, 5, 151.
(50) J.J. EISCH et R.B. KING,"Organometallic Syntheses" - Volume 1 : transition-metal compounds, Academic Press, New York, 1965, p. 132.
(51) J. CHATT et L.M. VENANZI, Nature, 1956, 177, 852.
(52) K. DUNNE et F.J. Mc QUILING, J. chem. Soc., 1970, 16, 2196.
(53) E. PREMUZIC et A.I. SCOTT, Chemical Communications, 1967, p. 1078.
(54) W.T. DENT, R. LONG et A.J. WILKINSON, J. chem. Soc., 1964, p. 1585.
(55) G.A. GRAY, W.R. JACKSON et J.J. ROONEY, J. chem. Soc., 1970, p. 1788.
(56) P.L. PAUSON,"Conférences plénières présentées au 3ème symposium international sur la chimie organométallique", Munich, 1967, Union Internationale de chimie pure et appliquée, Butterworths scientific publications, London, 1968, p. 235.

(57) R. MASON et D.R. RUSSELL, Chemical Communications, 1966, p. 26.

(58) J. POWELL, S.D. ROBINSON et B.L. SHAW, Chemical Communications, 1965, p. 78.

(59) J.C.W. CHIEN et N.C. DEHM, Chem. and Ind., 1961, p. 745.

(60) KWIATEK, I.L. MADOR et J.K. SEYLER, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 304.

(61) S.F.A. KETTLE et R. MASON, J. organometal. Chem., 1966, 5, 573.

(62) R. HÜTTEL, Synthesis, 1970, p. 225.

(63) R. HÜTTEL et H. CHRIST, Chem. Ber., 1964, 97, 1439.

(64) R. HÜTTEL, J. KRATZER et M. BECHTER, Chem. Ber., 1961, 94, 766.

(65) R. HÜTTEL, H. DIETL et H. CHRIST, Chem. Ber., 1964, 97, 2037.

(66) K. KIKUCHI, Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 355.

(67) K. DUNNE et F.J. Mc QUILIN, J. chem. Soc., 1970, p. 2200.

(68) Communication orale J.J. VILLENAVE, Congrès chimie radicalaire, Toulouse, 27 Nov. 1970.

(69) Des extraits de ce tableau ont été donnés dans : J.J. VILLENAVE et R. LALANDE, C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 1892.

(70) L.M. JOSHEL et S. PALKIN, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1008.

(71) J.M. DERFER, U.S. Patent, 3 325 553 (1967).

(72) K.L. WEBB, U.S. Patent, 3 264 362 (1966).

(73) J.M. DERFER, U.S. Patent, 3 359 342 (1967).

(74) H.C. BROWN, M.V. BHATT, T. MUNEKATA et G. ZWEIFEL, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 567.

IIIème PARTIE *

REACTION CATALYSEE AVEC LE PERBENZOATE DE t-BUTYLE DE QUELQUES HYDROCARBURES INSATURES LINEAIRES OU CYCLIQUES

* Bibliographie de la IIIème partie p. 183

Parallèlement aux études portant sur l'α- et le β-pinènes, nous avons soumis un certain nombre d'hydrocarbures insaturés linéaires ou cycliques à l'action du perbenzoate de t-butyle en présence de sels de métaux de transition.

Le but initial de ce travail consistait à examiner les réactivités relatives à l'arrachement par des radicaux t-butoxy pour des atomes d'hydrogène allyliques primaires, secondaires ou tertiaires, mais les modifications que les catalyseurs apportent à la marche des réactions ne permettent pas de tirer des conclusions sur ces réactivités. Dans ces conditions, nous avons plutôt cherché à observer si des structures différentes de celles déjà rencontrées affectent, de manière sensible, les orientations des substitutions.

Dans cette troisième partie, nous donnerons les résultats obtenus avec l'octène-1 et l'octène-2 d'une part, le méthyl-1 cyclohexène et le méthylène-cyclohexane d'autre part et enfin avec le carvomenthène. Notre centre principal d'intérêt étant la comparaison du comportement de ces substrats avec ceux de l'α- ou du β-pinènes, nous envisagerons surtout les "stabilisations" éventuelles des doubles liaisons terminales ou juxtacycliques ou les "migrations" possibles de doubles liaisons vers l'extrémité des chaînes carbonées ou vers l'extérieur des cycles. En général, nous n'étudierons pas en détail les mélanges d'esters donnés par les composés.

Pour chaque substrat, nous préciserons les différents résultats obtenus avec les principaux types de catalyseurs et nous essaierons de

confronter ces données avec les hypothèses formulées à l'occasion des études portant sur l'α- et le β-pinènes.

Le schéma réactionnel général (processus par séquences de trois étapes) étant évidemment conservé pour les interprétations, nous ne reprendrons pas l'examen de la première étape au cours de laquelle le catalyseur participe, plus ou moins efficacement, à la formation des radicaux t-butoxy et s'associe, plus ou moins solidement, aux groupements benzoyloxy. La phase de transfert, des radicaux t-butoxy aux substrats, sera envisagée sous le seul angle des radicaux allyliques qu'elle peut donner. L'examen des esters formés nous indiquera alors si des facteurs d'orientation ou de stabilisation identiques à ceux précédemment observés interviennent ou non.

A - OCTENE-1 ET OCTENE-2

Le comportement des hydrocarbures insaturés acycliques lors de leur réaction catalysée avec les peresters a constitué le thème des recherches de nombreux auteurs. Les premiers travaux de KHARASCH ([1]) portaient sur ce type de substrats et l'annonce de la spécificité de la réaction de substitution a été effectuée au vu de l'absence de migration de la double liaison lors de l'introduction de la fonction ester dans des alcènes linéaires terminaux.

Après un certain nombre de confirmations il a fallu attendre les travaux de KOCHI sur les n-butènes ([2]) pour que la spécificité soit mise en doute. Obtenant les mêmes pourcentages relatifs d'esters, avec une nette prépondérance du dérivé à double liaison terminale, et ceci, quel que soit le butène de départ, cet auteur montrait la possibilité de migration de la double liaison. Dans le même temps, toutefois, il introduisait la notion de l'orientation particulière, assez surprenante, vers la formation privilégiée du dérivé à double liaison terminale. Dans son interprétation, KOCHI devait supposer que les premiers auteurs avaient été trompés par le fait qu'ils étudiaient des alcènes terminaux et jamais leurs isomères. L'observation de la même orientation dans les deux cas n'en constituait pas moins un problème théorique d'importance.

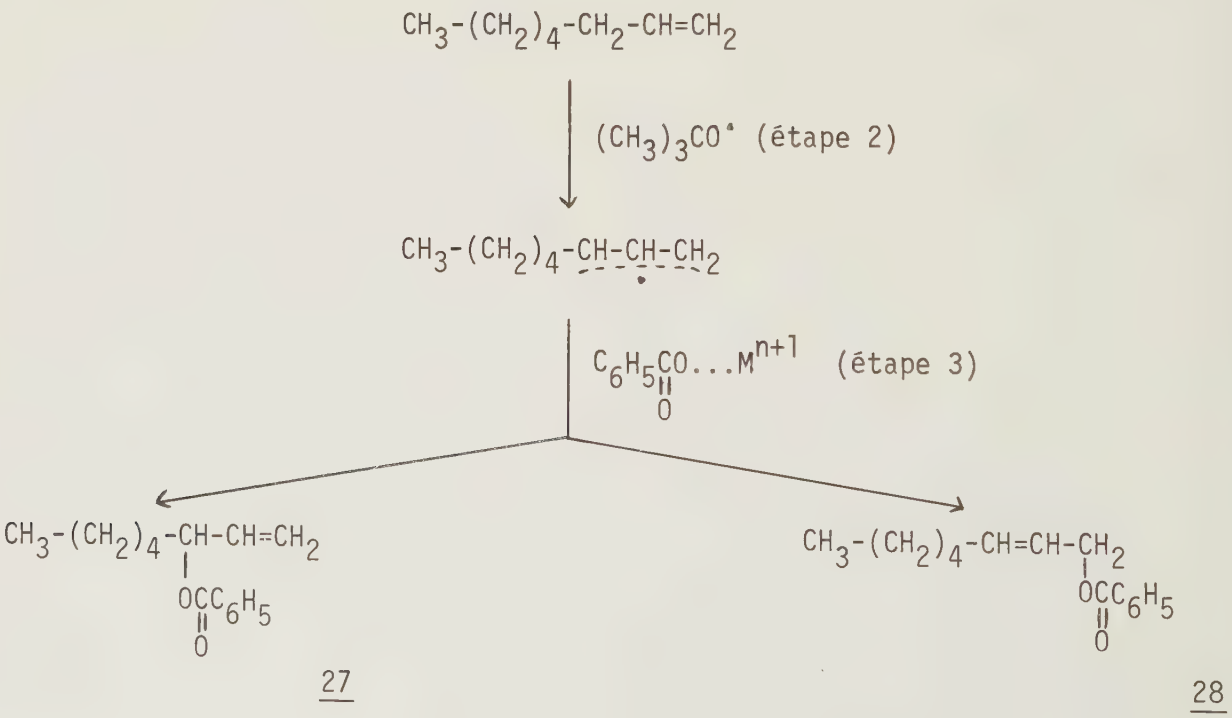
Par la suite, KOCHI publiait une étude très complète sur la réaction de l'octène-1 avec le peracétate de t-butyle en présence de sels de cuivre dans différents solvants ([3]). Dans des conditions opératoires semblables à celles que nous avons adopté, en particulier lorsque le substrat est utilisé comme solvant réactif, il obtenait, avec de bons rendements, des mélanges d'esters dans lesquels le dérivé à double liaison

terminale prédominait largement.

I) REACTION DE L'OCTENE-1

L'octène-1 pouvant être comparé au β-pinène, nous avons entrepris l'étude de ses réactions avec le perbenzoate de t-butyle en utilisant comme catalyseurs les halogénures cuivreux et cobalteux. Le seul élément qui a retenu notre attention était l'importance de la "migration" de la double liaison et nous nous sommes intéressés à la nature des esters sans prendre en considération les dérivés secondaires, formés pourtant en plus grandes quantités que dans le cas du β-pinène.

Le mode d'obtention des esters est résumé dans le schéma suivant :



27 28

Le benzoyloxy-3 octène-1, 27, est l'ester que l'on devrait attendre seul si la réaction était vraiment spécifique. Pour le benzoyloxy-1 octène-2, 28, il existe une possibilité d'isomérie géométrique dont nous ne nous sommes pas préoccupés lors de l'analyse quantitative effectuée sur les alcools obtenus après saponification.

Dans le tableau n° VII nous avons rapproché nos résultats de ceux obtenus par KOCHI.

Tableau n° VII

Catalyseur	Température	Rendement en esters	Pourcentages relatifs	
			27	28
Cu_2Cl_2 ou $Cu_2Br_2(Cu^I)$	70°C	71%	87%	13%
$CoCl_2$	70°C	58%	58%	42%
Résultats de KOCHI ([3])				
$(AcO)_2Cu$ (Cu^{II})	80°C	75%	86%	14%

C'est à l'occasion de son étude sur l'octène-1 que KOCHI avait émis l'hypothèse que l'oxydation des radicaux allyliques suit un processus intermédiaire entre les deux images limites de transfert électronique et de transfert de complexant et que l'orientation vers le dérivé à double liaison terminale est plutôt liée à un "élément du transfert de complexant". Cet élément n'est autre que la stabilisation des structures à double liaison terminale par complexation π avec le sel cuivreux.

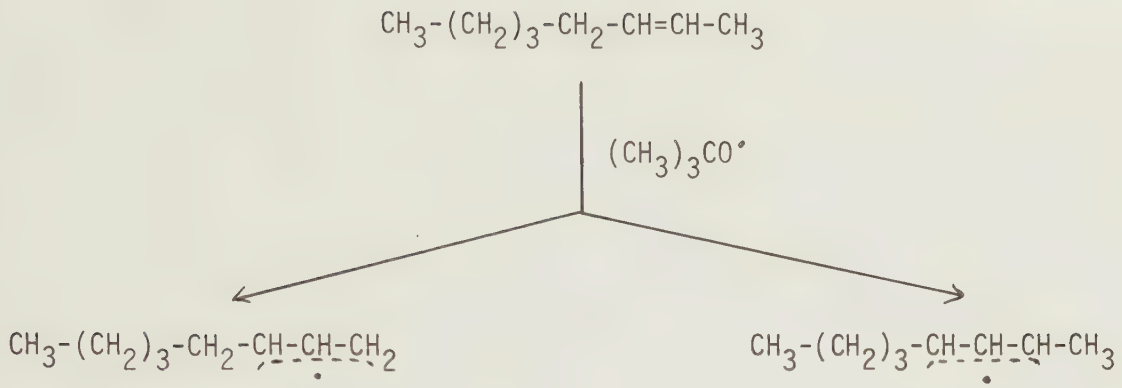
Dans notre hypothèse, nous avons adopté une distinction du même ordre mais nous avons aussi admis que, si le cuivre est plutôt favorable au transfert de complexant et à la stabilisation par complexation π, le cobalt se

prête mieux au transfert électronique et permet des réactions proches de celles d'ions carbonium. Dans ces dernières, il faut rappeler que l'on obtient surtout des mélanges, en proportions égales, des deux types de dérivés isomères possibles.

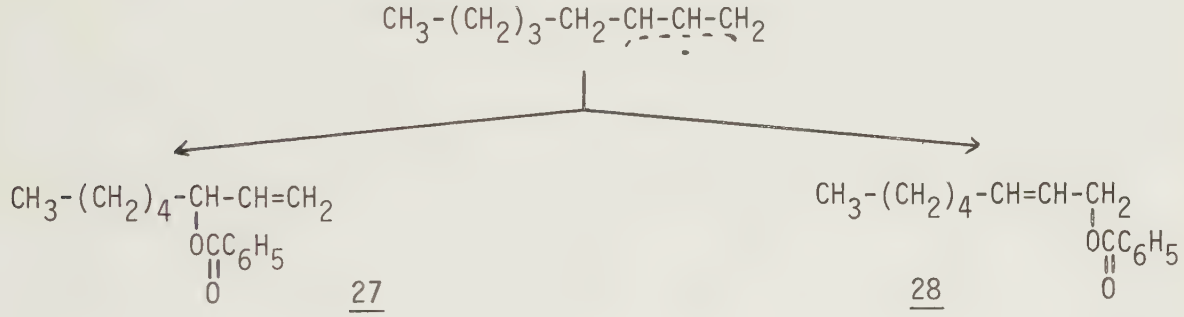
Les résultats que nous obtenons sont en assez bon accord avec les interprétations théoriques développées dans la IIème partie de ce mémoire. Lorsque le catalyseur est un sel de cuivre, l'orientation est tout à fait comparable à celle observée dans le cas du β-pinène. La stabilisation de la structure à double liaison terminale par complexation avec le sel cuivreux apparaît ainsi comme assez peu liée aux contraintes stériques dans le substrat. Dans le cas du cobalt, l'abaissement du rendement correspond à la moins bonne activité du complexe cobaltique lors de l'oxydation des radicaux allyliques. L'orientation vers l'ester à double liaison terminale est moins nette que dans le cas du cuivre, mais ce type de dérivé reste prépondérant. Nous retrouvons donc l'observation de KOCHI sur le fait que l'oxydation est un processus intermédiaire entre deux cas limites et qu'elle n'est jamais purement un transfert électronique ou un transfert de complexant. Nous retrouvons aussi l'absence de cassure nette entre les différents types d'activités des catalyseurs, cuivre et cobalt représentant pourtant les deux cas les plus extrêmes que nous ayons eu l'occasion d'observer.

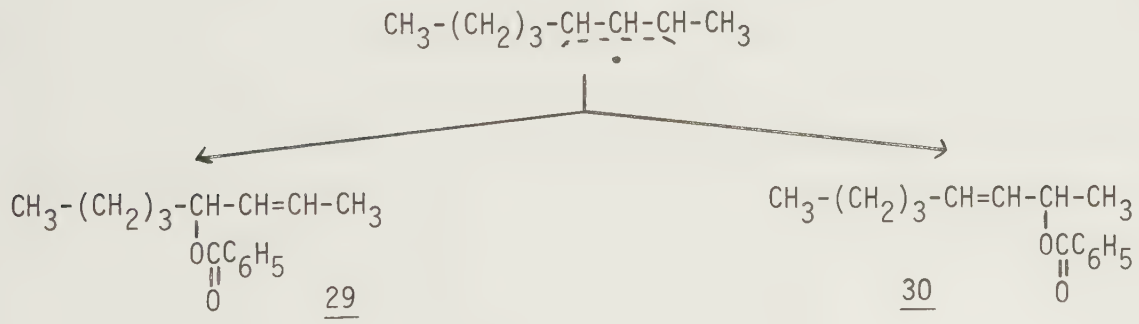
II) REACTIONS DE L'OCTENE-2

Si l'octène-1 est comparable au β-pinène, l'octène-2 doit plutôt être rapproché de l'α-pinène. En effet, la molécule présente deux positions réactives, sur le carbone primaire 1 et sur le carbone secondaire 4. Le schéma suivant indique les deux types de radicaux allyliques que l'on peut attendre à la suite de ces attaques.



Lors de la phase d'oxydation, il pourra se former deux couples d'esters isomères.





En fait les isomères possibles sont plus nombreux, les esters 28, 29 et 30, pouvant exister chacun sous la forme cis et la forme trans.

Si l'on retrouve une orientation de la réaction analogue à celle qui conduit à la formation d'esters à double liaison juxtacyclique dans le cas de l'α-pinène, elle se traduira, ici, par la formation de quantités plus ou moins importantes du premier type de radical allylique, identique à celui observé lors de la réaction de l'octène-1. Nous avons vu qu'en présence de sel cuivreux, le benzoyloxy-3 octène-1, 27, est largement prépondérant devant son isomère, 28. L'étude théorique peut alors être simplifiée si l'on considère uniquement le pourcentage de ce benzoate par rapport à la totalité des esters et si l'on admet que ce pourcentage est un reflet à peu près exact de l'importance de l'attaque sur le carbone primaire 1.

L'étude détaillée du mélange d'esters s'avère ici plus délicate que dans le cas de l'α-pinène pour lequel l'isomérisation des dérivés type pinène-3 yle-2 en dérivés type verbényle et la quasi absence de la plupart des composés à structure cis (fonction ester du même côté que le pont gem-diméthylé par rapport au plan moyen du cycle en C_6) diminuent le nombre des esters formés. Pour l'octène-2, les positions cis et trans sont également dégagées et les isomérisations éventuelles mal connues. De plus, dans le produit même de départ, la séparation entre les octènes-2 cis et trans est difficile.

Notre but étant la simple comparaison des orientations avec celles observées pour l'α-pinène, nous ne donnerons dans le tableau n° VIII que les pourcentages de benzoyloxy-3 octène-1, 27, par rapport à la somme des esters.

L'examen du tableau montre que, même en présence des "meilleurs" catalyseurs, la proportion de dérivé à double liaison terminale reste faible, très nettement inférieure à celle que l'on observe dans le cas de l'α-pinène ou à celle qu'obtenait, par exemple, KOCHI avec les butènes-2 ([2]).

Tableau n° VIII

Catalyseur	Température	Rendement global en esters	Pourcentage de 27 dans le mélange d'esters
$CoCl_2$	70°C	47%	< 5%
Cu_2Br_2	60-70°C	61%	18%
Cu_2Br_2 + $NiCl_2$ 1 / 1	60-70°C	60%	24%
Cu_2Br_2 + $PdCl_2$ 1 / 1	60-70°C	60%	25%

Une explication à ces différences peut être fournie par les conditions dans lesquelles se produit l'élimination d'un atome d'hydrogène du carbone primaire, élimination nécessaire à la formation du radical allylique dont dérive le benzoyloxy-3 octène-1.

L'arrachement d'hydrogène à un atome de carbone primaire est possible et constitue même la condition nécessaire à la formation d'esters dans le cas des butènes-2 ou dans celui, rapporté par DENNEY ([4]) du triméthyléthylène ou du tétraméthyléthylène. Toutefois, dans ces exemples, il n'existe pas d'autre possibilité d'arrachement d'hydrogène alors que, pour l'octène-2, il existe une compétition avec l'arrachement d'hydrogène sur le carbone secondaire 4.

Lors de l'étude de l'α-pinène, nous avons précisé que la sélectivité des attaques par les radicaux t-butoxy sur des atomes de carbone allyliques primaires et secondaires est assez faible. L'arrachement d'hydrogène au carbone secondaire conduisait à un radical allylique "dans le cycle",

abrité par le pont gem-diméthylé. Le départ d'un hydrogène du carbone primaire donnait un radical allylique "juxtacyclique", accessible à des orbitales d, volumineuses, de certains métaux de transition bons complexants π-allyliques. La complexation préférentielle du radical allylique juxtacyclique expliquait alors l'obtention de quantités prépondérantes d'esters à double liaison "extérieure" et, donc, avec certains catalyseurs, une inversion apparente de l'ordre normal des réactivités des deux types d'atomes de carbone.

Dans le cas de l'octène-2, une inversion apparente de réactivités des atomes de carbone primaire (1) et secondaire (4) ne se justifie pas. En effet, le radical allylique "dans la chaîne" (entre les carbones 2, 3 et 4) n'est guère moins accessible pour les orbitales d des ions métalliques que le radical allylique "terminal" (entre les carbones 1, 2 et 3).

Du reste, une étude très complète de HÜTTEL ([5]) sur les complexes π-allyliques stables du palladium montre qu'il ne doit pas y avoir beaucoup de différence entre les possibilités de complexation des deux types de radicaux allyliques précédents.

Si, dans cette étude, on trouve quelques exemples d'alcènes-1 et -2 isomères qui donnent le même complexe allylique terminal stable ([6-7-8-9]), l'obtention de deux complexes différents est souvent observée. HÜTTEL précise également que la complexation se produit surtout dans le cas des alcènes à chaîne très ramifiée et où la double liaison est fortement substituée, le groupement terminal ayant souvent la forme :

$$-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \qquad \text{ou} \qquad -CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

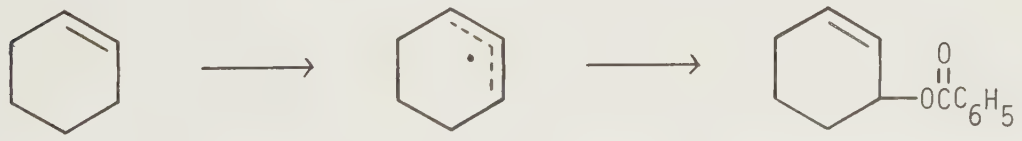
La complexation des alcènes moins substitués n'est invoquée que dans quelques cas particuliers ([10-11]).

Nous pensons que les structures type octène-1 ou octène-2 se prêtent difficilement à la complexation π-allylique et que, même si les complexes existent à un moment quelconque, ils ne sont pas nécessairement identiques. Une orientation privilégiée vers la formation du complexe allylique terminal est donc peu probable et la compétition entre les attaques sur les atomes de carbone 1 et 4 de l'octène-2 reste, normalement, en faveur de l'arrachement d'hydrogène au carbone secondaire. La faible proportion de dérivé à double liaison terminale se trouve ainsi expliquée. Notons, du reste, que le fait de remplacer le sel de nickel par le sel de palladium n'apporte pas de modification au pourcentage d'ester à double liaison en bout de chaîne ce qui confirme qu'une complexation π-allylique sélective intervient peu.

B - METHYLENE-CYCLOHEXANE ET METHYL-1 CYCLOHEXENE

Nous avons vu que les réactions des alcènes linéaires avec les peresters en présence de sels de métaux de transition ne sont pas toujours facilement comparables à celles du β-pinène et surtout de l'α-pinène. Si l'on recherche des modèles qui se rapprochent davantage des pinènes, le choix des composés cycliques s'impose.

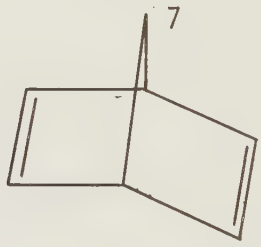
Les réactions des hydrocarbures insaturés cycliques ont fait l'objet de quelques études, mais c'est essentiellement le cyclohexène qui a été utilisé comme substrat. Ce composé donne de bons rendements en benzoate de cyclohexényle et, donc en cyclohexénol dans des conditions assez diverses ([1-12-13-14]). L'intérêt réside plutôt dans la possibilité de synthèse d'un composé relativement pur, l'interprétation théorique étant, à la fois, très facile et peu significative puisqu'un seul type d'ester peut être formé.



Parmi les composés cycliques qui ont été étudiés, il convient de citer le vinyl-4 cyclohexène ([15-16-17]) ou des composés voisins, vinyl-cyclohexane, éthyl-4 cyclohexène, éthyl-1 cyclohexène ([18]) ainsi que des

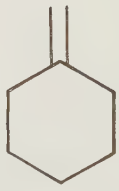
cyclènes en C_5, C_6, C_7, C_8 .. et même le toluène ([18]). Toutefois, le but de ces études n'était pas la synthèse d'esters mais des investigations sur la compétition entre arrachement d'hydrogène allylique et addition sur les doubles liaisons. L'influence éventuelle des catalyseurs n'était, en particulier, pas envisagée.

De la même manière, les travaux réalisés sur le norbornadiène ([19]) ou ses dérivés, par exemple le benznorbornadiène ([20]), n'ont pas eu pour objet l'interprétation théorique de la réaction des peresters mais l'étude du mécanisme d'une transposition conduisant aux dérivés substitués en 7.



Des deux composés cycliques isomères que nous avons choisis, le méthyl-1 cyclohexène, 31, avec sa double liaison intracyclique en α d'un groupement méthyle, est le plus proche de l'α-pinène. Le méthylène-cyclohexane, 32, est, lui, plus voisin du β-pinène.

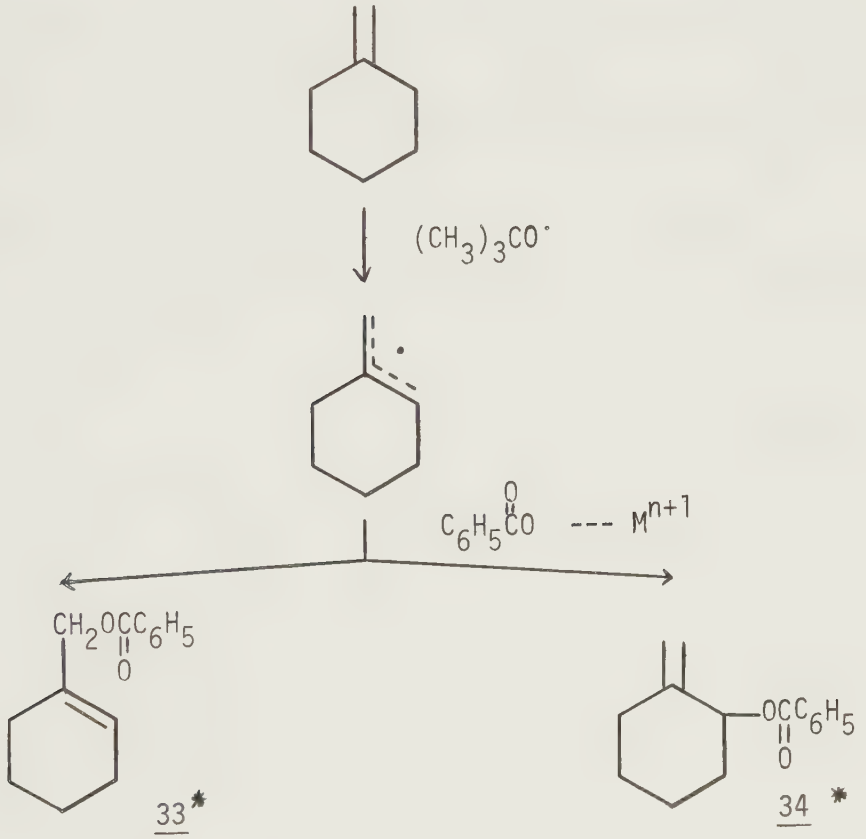
31



32

I) REACTIONS DU METHYLENE-CYCLOHEXANE

Le schéma suivant montre que, lors de la phase de transfert, l'hydrogène peut être arraché à deux positions identiques et, donc, qu'un seul type de radical allylique peut être formé. On ne peut attendre que la formation de deux esters isomères, le (benzoyloxy-méthyl)-1 cyclohexène-1, 33, et le benzoyloxy-2 méthylène-1 cyclohexane, 34.



33* 34*

A la seule différence que, pour le β-pinène, l'un des atomes de carbone en α de la double liaison n'est pas réactif, le schéma est identique. Pour étudier l'influence des catalyseurs il suffit donc, en utilisant des sels de cuivre et des sels de cobalt, de voir dans quelles proportions relatives le dérivé à double liaison juxtacyclique

* Indice b pour les alcools correspondants.

est formé dans chaque cas. Le tableau n° IX résume nos résultats.

Tableau n° IX

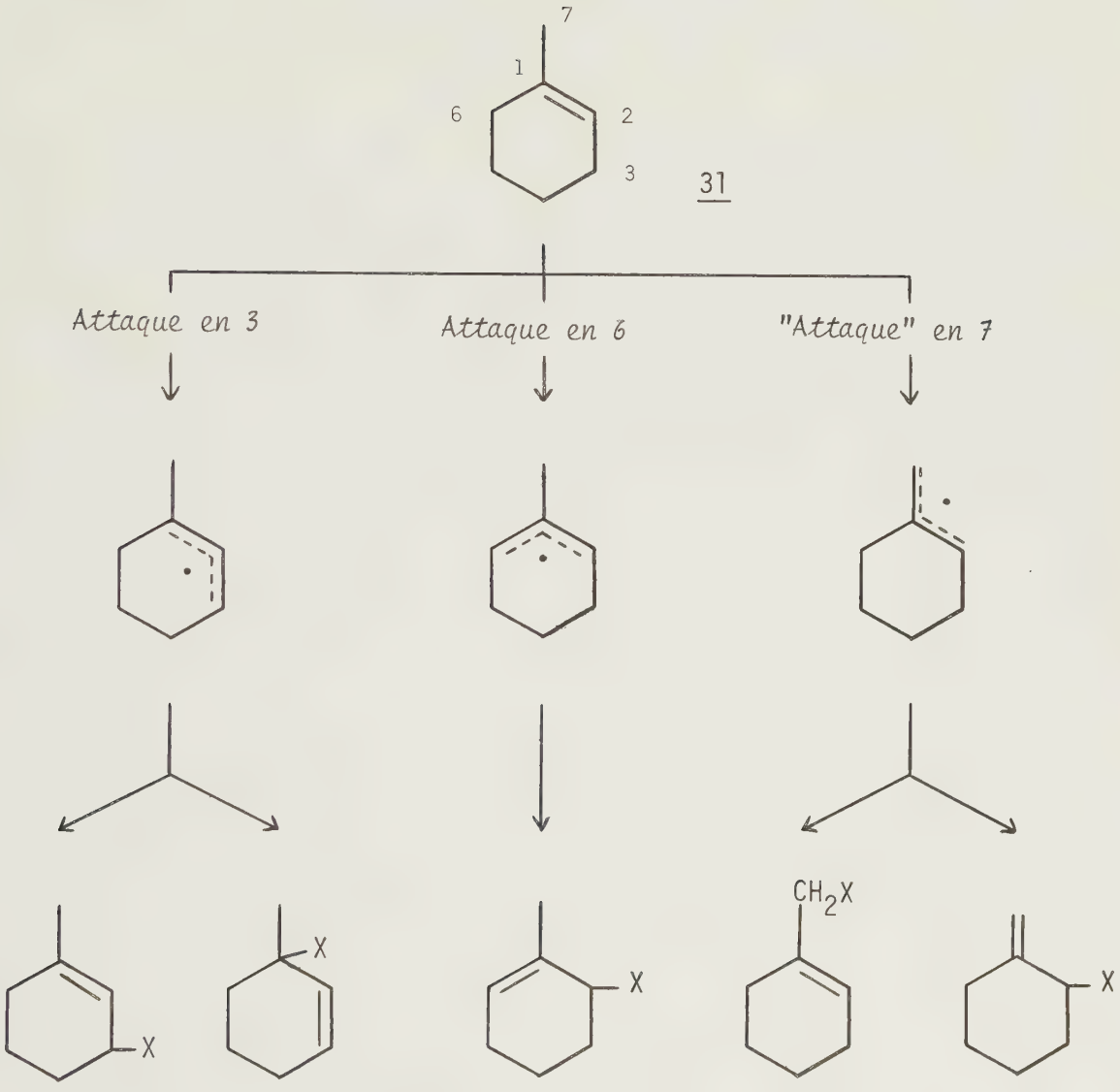
Catalyseur	Température	Rendement en esters	Pourcentage d'ester à double liaison juxtacyclique
Cu_2Br_2	60°	60%	75%
$CoCl_2$	60-70°C	51%	32%

L'orientation de la réaction est tout à fait comparable à celle que l'on observe dans le cas du β-pinène.

II) REACTIONS DU METHYL-1 CYCLOHEXENE

Les trois types de radicaux allyliques qui peuvent se former conduisent à trois groupes d'esters isomères.

Par rapport aux composés linéaires que nous avons déjà comparés à l'α-pinène, une simplification est introduite par l'absence d'isomérie cis-trans. Par contre, le nombre des esters qui peuvent être formés est nettement plus élevé. Pour réaliser la comparaison avec l'α-pinène, nous devons travailler avec les catalyseurs qui orientent la réaction vers la formation des quantités les plus importantes de dérivé à double liaison juxtacyclique. L'étude du méthylène-cyclohexane ayant montré que le radical allylique juxtacyclique conduit essentiellement au benzoyloxy-2 méthylène-1 cyclohexane, 34, la quantité d'ester à double liaison juxtacyclique, relative à la quantité totale d'esters, donnera des renseignements assez exacts sur le pourcentage d'attaque en 7 .

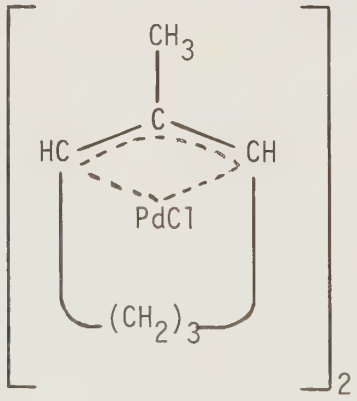


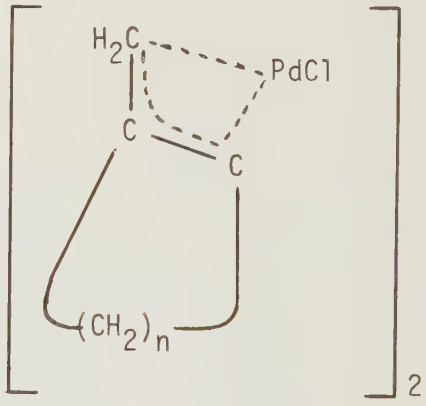
a) X = OCC_6H_5 (O above C) b) X = OH

En fait, un certain nombre de points permettent de prévoir que l'attaque sur l'atome de carbone primaire en 7 n'est pas très favorisée.

Dans le cas de l'α-pinène, la compétition s'installait entre les attaques sur un carbone primaire et un carbone secondaire. Ici, il y a deux carbones secondaires en α de la double liaison ce qui diminue, statistiquement, les chances d'arrachement d'hydrogène au carbone primaire.

Dans le cas de l'α-pinène, un facteur stérique pouvait justifier l'orientation vers la formation du radical allylique juxtacyclique, le radical allylique dans le cycle ne pouvant être stabilisé par complexation avec certains catalyseurs. Pour le méthyl-cyclohexène, HÜTTEL ([5]) indique que l'on peut obtenir un complexe du palladium, stable, avec le radical allylique dans le cycle. Ce comportement est d'ailleurs particulier puisque les méthyl-1 cyclènes homologues supérieurs donnent des complexes où le système allylique est celui qui se trouve en position juxtacyclique ([21-22]).





n = 5 , 6 , 8 , 10

Le tableau n° X, qui résume nos résultats, ne fait que confirmer ce que l'on pouvait attendre, c'est à dire la formation de faibles quantités d'ester à double liaison juxtacyclique même lorsqu'on ajoute des sels de métaux bons complexants π-allyliques, la quasi identité des

résultats lorsque le catalyseur ajouté est un sel de nickel ou un sel de palladium et, dans les esters à double liaison intracyclique, la prépondérance de ceux dérivant du radical allylique pour lequel la délocalisation porte sur les atomes de carbone 6, 1 et 2. Il est également normal que l'ester primaire en 7 soit peu représenté.

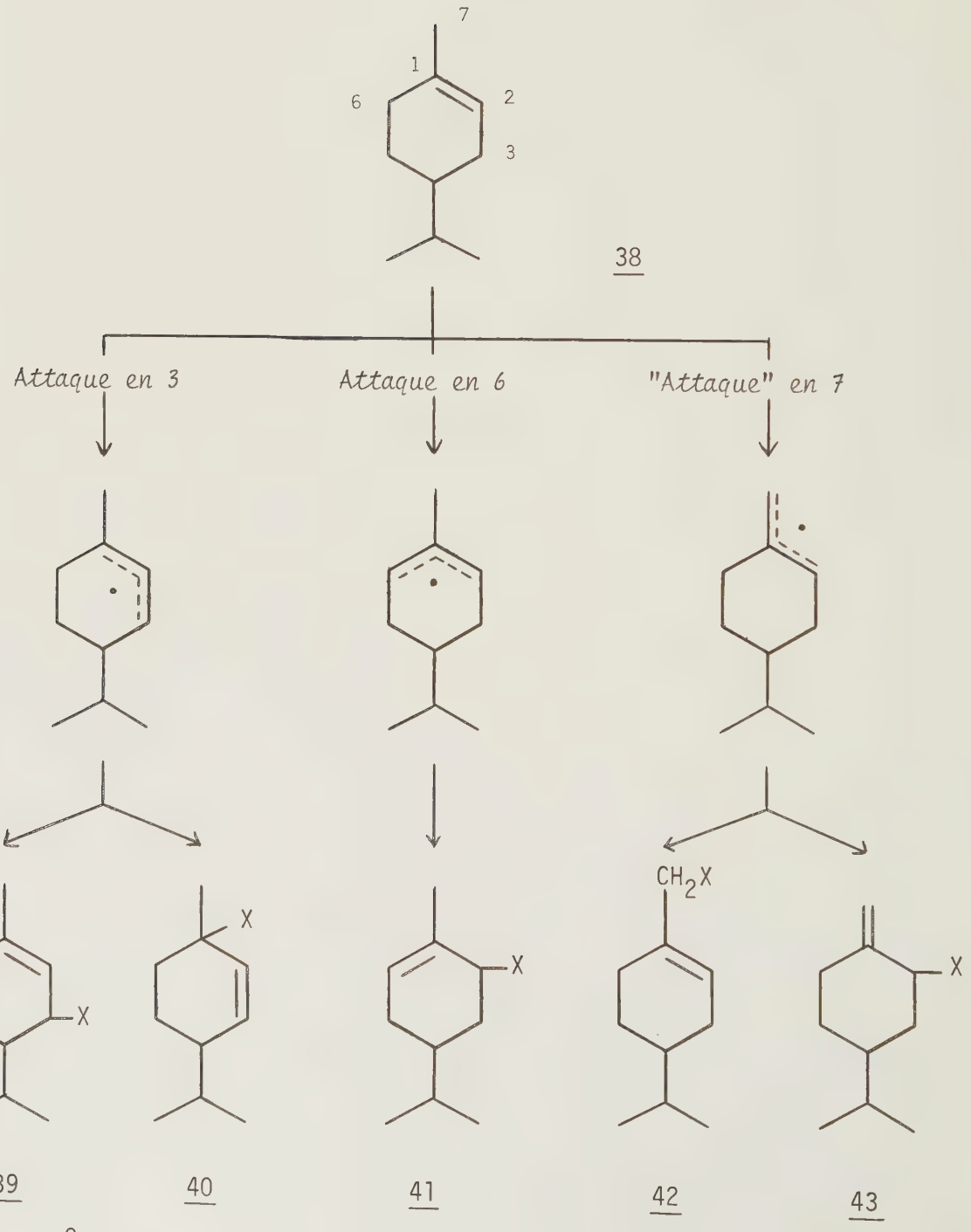
Tableau n° X

Catalyseur Température	Rendement en esters	Pourcentages d'esters				
		"Attaque en 7"		"Attaque en 6"	"Attaque en 3"	
		34	33	37	36	35
$CoCl_2$ 70°C	45%	< 5%	non identifié	≃ 45%	≃ 10%	≃40%
Cu_2Br_2 60-70°C	58%	8%	non dosé	48%	11%	30%
$Cu_2Br_2 + NiCl_2$ 1/1 60-70°C	58%	14%	≃ 5%	≃55%	≃ 25%	
$Cu_2Br_2 + PdCl_2$ 1/1 60-70°C	58%	14%	≃ 5%	≃ 60%	≃ 20%	

Ainsi, le méthyl-1 cyclohexène, en apparence plus simple que l'α-pinène, constitue un moins bon modèle si l'on veut étudier l'orientation de la réaction vers le dérivé à double liaison juxtacyclique. La présence de trois sommets réactifs augmente le nombre des dérivés obtenus et rend difficile le dosage du composé "intéressant". L'absence, par contre, de limitations à la

formation de certains esters est la cause d'une moindre représentation de ce composé intéressant par rapport à ce qui se passe avec l'α-pinène.

C - CARVOMENTHENE



X = a) $OC(=O)C_6H_5$ b) OH

Si l'on considère les atomes de carbone en position allylique, la molécule du carvomenthène, 38, est comparable à celle du méthyl-1 cyclohexène et on peut penser que la réaction avec les peresters conduira à des résultats analogues à ceux déjà observés.

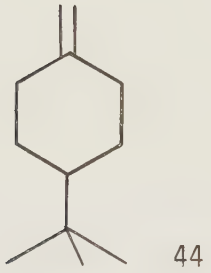
Nous avons, malgré tout, entrepris l'étude de cet hydrocarbure, des réactions d'oxydation ([23]) ou de peroxydation ([24]) effectuées précédemment au laboratoire offrant la possibilité de comparer les comportements du carvomenthène lors d'oxydations menées dans des conditions différentes.

Le schéma ci-contre indique quels radicaux allyliques peuvent résulter de l'arrachement d'hydrogène dans les différentes positions réactives, puis quels esters et, donc, quels alcools peuvent être attendus de la réaction catalysée avec les peresters.

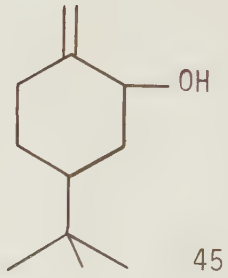
Il apparaît que les problèmes d'interprétation théorique seront très complexes en raison du nombre élevé de dérivés possibles, nombre encore augmenté par l'existence d'isomères cis et trans pour le pipéritol, 39b, le p-menthène-2 ol-1, 40b, le carvotanacétol, 41b et le p-menthène-1 (7) ol-2, 43b.

Dans le cas du p-menthène-1(7) ol-2, on peut prévoir toutefois que l'isomère à structure trans sera beaucoup plus représenté que l'isomère cis. En effet, CROSS et WHITHAM ([25-26]) étudiant la réaction, catalysée par Cu^{I}, du perbenzoate de t-butyle avec le méthylène-1 t-butyl-4 cyclohexane, 44, ont obtenu pour l'alcool en position 2, 45, 26% de dérivé trans et seulement 4% de dérivé cis. (Le groupement t-butyl, volumineux, étant en

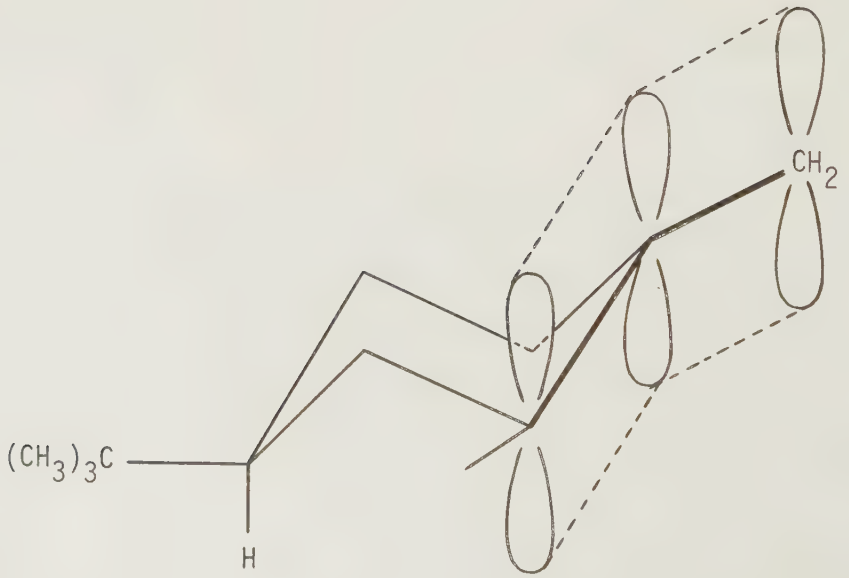
position équatoriale, l'alcool est cis ou trans suivant que la fonction est en position équatoriale ou axiale). L'explication donnée à ce résultat est en accord avec les diverses constatations ([27-28]) effectuées sur l'assez grande stabilité des radicaux allyliques vis à vis de l'isomérisation géométrique, stabilité qui a fait prévoir que l'ester formé correspond, en position, à l'atome d'hydrogène arraché. On admet que l'atome d'hydrogène en position axiale est plus facilement éliminé parce que son départ permet au système allylique de s'établir dans de bien meilleures conditions que lors de l'arrachement de l'atome d'hydrogène équatorial.



44



45



Si l'on considère que, pour le carvomenthène, l'atome d'hydrogène sur le carbone 2 se trouve pratiquement dans le plan moyen du cycle et, donc, est très voisin de ce qui deviendra la position équatoriale, on conçoit, qu'à l'image de ce que l'on observe avec le méthylène-1 t-butyl-4 cyclohexane, le trans-p-menthène-1(7) ol-2 doive être largement plus représenté que son isomère cis.

Cette "simplification" du mélange réactionnel joue également pour le p-menthène-2 ol-1, 40, le groupement méthyle ayant toutes chances de rester en position équatoriale puisqu'il se trouve, au départ, dans le plan moyen du cycle. Ici aussi le dérivé trans sera prépondérant.

Par contre, pour les autres alcools, la déformation apportée au cycle par la double liaison fait que les atomes d'hydrogène sur les carbones 3 et 6 ne sont plus que pseudo-axiaux ou pseudo-équatoriaux, le plan du cycle étant bissecteur des directions des liaisons C-H considérées. Les deux hydrogènes de chaque position sont peu différents et les alcools cis et trans prévisibles ont autant de chances de se former.

Lors de l'étude de la peroxydation du carvomenthène, FILLIATRE et LALANDE ([24]) ont identifié les différents types d'alcools après passage aux dérivés saturés correspondants. Comme les séparations entre alcools insaturés sont délicates et les dosages peu précis, que, d'autre part, il n'est pas mentionné l'obtention de dérivé à double liaison juxtacyclique lors de la peroxydation ou d'autoxydations ([23]) du carvomenthène alors que nous avons pu obtenir de tels dérivés, nous n'avons pas examiné en détail les répartitions entre les différents esters mais, plutôt, tenté de doser avec assez de précision le p-menthène-1(7) ol-2 et recherché les conditions susceptibles de conduire aux pourcentages les plus élevés de cet alcool.

Le tableau n° XI résume nos résultats.

Tableau n° XI

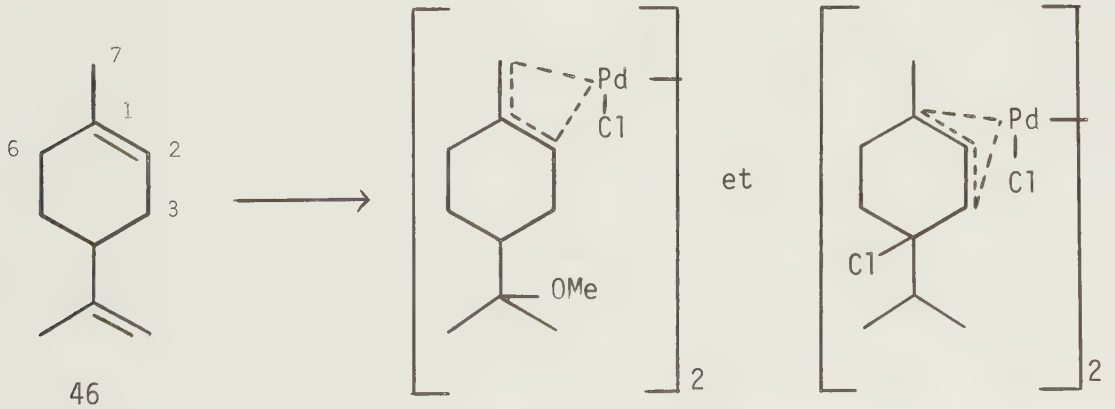
Catalyseur Température	Rendement en esters	Pourcentages d'esters				
		"Attaque en 7"		"Attaque en 6"	"Attaque en 3"	
		43	42	41	40	39
$CoCl_2$ 90°C	56%	< 5%	non identifié	≃ 50%	≃ 10%	≃ 35%
Cu_2Br_2 80°C	72%	14%	traces non dosées	≃ 45%	< 10%	≃ 30%
$Cu_2Br_2 + NiCl_2$ 1/1 80°C	72%	26%	< 3%	≃ 40%	≃ 5%	≃ 25%
$Cu_2Br_2 + PdCl_2$ 1/1 80°C	72%	28%	< 5%	≃ 40%	≃ 5%	≃ 25%

Confirmant les résultats obtenus avec l'α-pinène, on constate que les sels de cuivre orientent, beaucoup mieux que ceux de cobalt, la réaction vers la formation du dérivé à double liaison juxtacyclique. L'addition de sels de nickel ou de palladium, meilleurs complexants π-allyliques que le cuivre, renforce cette orientation mais, aucune limitation stérique à la formation de complexes allyliques intracycliques ne pouvant être invoquée, il est normal que l'on n'obtienne pas des quantités de p-menthènes-1(7)ols-2 aussi grandes que celles de pinocarvéols à partir de l'α-pinène. Pour la même raison, la différence entre les effets de l'addition de sels de nickel ou de celle de sels de palladium est peu marquée.

L'interprétation des autres résultats est analogue à celle que nous avons donnée lors de l'étude du méthyl-1 cyclohexène.

On retrouve, en effet, le plus grand nombre statistique de chances d'arrachement d'hydrogène aux deux positions secondaires réactives par rapport à l'élimination d'un hydrogène du carbone primaire. Comme c'est cette dernière qui doit être associée à la formation d'esters à double liaison juxtacyclique, il est normal que ces esters soient moins représentés que leurs isomères à double liaison intracyclique.

Une particularité mérite, toutefois, d'être soulignée. Alors que dans le cas du méthyl-1 cyclohexène, il existait des exemples de complexes palladiés, stables, avec le système allylique intracyclique (entre les carbones 6,1 et 2) ([5]) et que l'on s'appuyait sur ces complexes pour justifier l'obtention de quantités importantes d'esters à double liaison intracyclique, le même type de complexes n'a pas été signalé pour le carvomenthène. Au contraire, on sait que le limonène, 46, composé tout à fait voisin, donne deux types de complexes stables avec le palladium, aucun d'eux ne faisant intervenir le radical allylique entre les carbones 6, 1 et 2 ([29]).

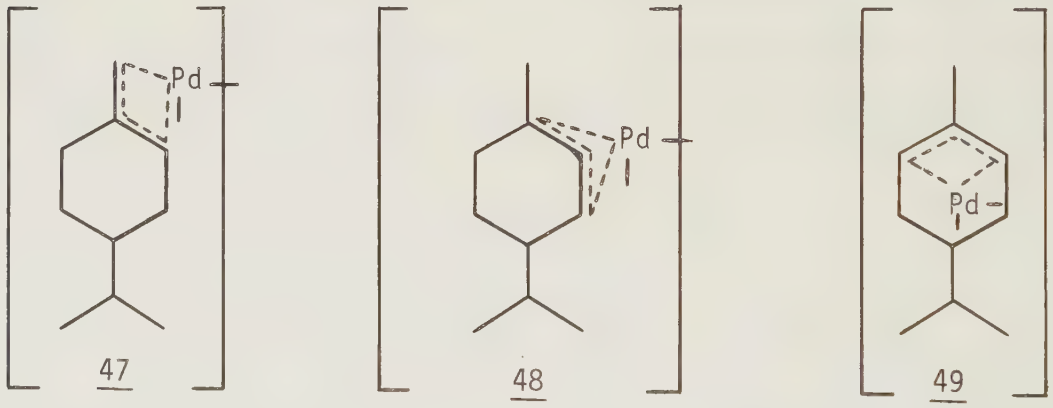


46

Dans ces conditions, en admettant que le comportement du carvomenthène soit analogue à celui du limonène, l'ordre de réactivité apparent des atomes de carbone peut être modifié, avantageant l'élimination d'hydrogène

du carbone primaire plus que dans le cas du méthyl-1 cyclohexène. Ceci est vérifié puisque l'on obtient effectivement davantage de dérivé à double liaison juxtacyclique surtout lorsque l'on utilise les sels de nickel ou palladium comme catalyseurs.

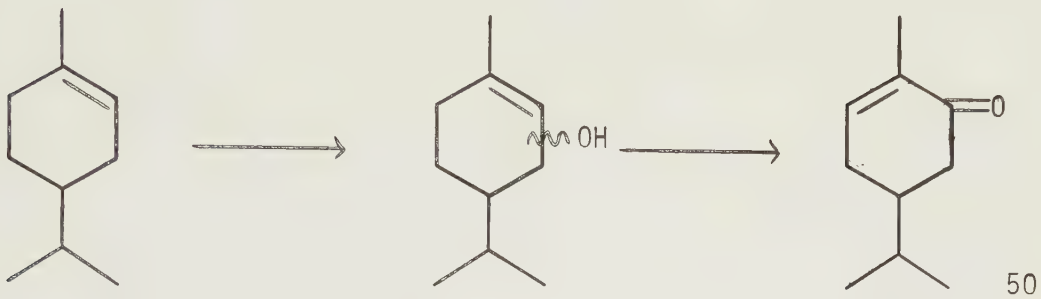
Si l'obtention d'une certaine quantité de p-menthène-1(7) ol-2 peut être justifiée, par contre, la prépondérance des carvotanacétols par rapport aux pipéritols est moins compréhensible. Si le carvomenthène donne des complexes analogues à ceux du limonène, il doit se former le complexe du radical allylique juxtacyclique, 47, conduisant au p-menthène-1 (7) ol-2 et le complexe du radical allylique intracyclique dissymétrique, 48, conduisant aux pipéritols et p-menthène-2 ols-1 mais pas le complexe du radical allylique symétrique, 49, qui, lui, donne le carvotanacétol.



L'obtention en proportions prépondérantes de carvotanacétol nous oblige à penser, qu'en fait, le dernier type de complexe intervient de la même manière que dans le cas du méthyl-1 cyclohexène.

Comme confirmation à la prépondérance des carvotanacétols par rapport aux pipéritols, on peut citer les résultats de DENNEY ([4]) qui a aussi étudié la réaction du carvomenthène avec les peresters. Cet auteur n'a pas cherché à isoler les esters ou les alcools mais a soumis le mélange de ces derniers à une oxydation. La cétone obtenue en plus grande quantité a été

la carvotanacétone, 50, ce qui confirme la prédominance des carvotanacétols dans le mélange d'alcools.



50

D - CONCLUSIONS

Lorsque l'on entreprend une étude théorique de l'influence des catalyseurs sur les réactions des peresters avec des hydrocarbures insaturés, le choix de molécules aussi complexes, en apparence, que celles des pinènes peut ne pas sembler, a priori, le meilleur. Le choix de modèles plus simples s'avère pourtant moins bon puisque nous avons vu que dans le cas des octènes aussi bien que dans ceux du méthyl-1 cyclohexène ou du carvomenthène le nombre des positions réactives ou les isoméries géométriques compliquent les problèmes d'interprétation en multipliant le nombre des dérivés à séparer, identifier et doser.

Parmi les composés que nous avons étudiés, les alcènes terminaux et les dérivés à double liaison juxtacyclique sont susceptibles de conduire de façon prépondérante à un seul type d'ester. On retrouve ainsi l'orientation privilégiée des substitutions, voisine de la spécificité primitivement annoncée.

Les composés à double liaison dans la chaîne carbonée ou à double liaison intracyclique donnent des mélanges complexes d'esters isomères. Parmi ces esters, ceux à double liaison juxtacyclique présentent le plus grand intérêt puisqu'ils correspondent aux hydrocarbures dont la forme est souvent la plus défavorisée du point de vue thermodynamique. Toutefois, même avec les catalyseurs qui provoquent le mieux la migration des doubles liaisons vers l'extrêmité des chaînes ou l'extérieur des cycles, l'octène-2, le méthyl-1 cyclohexène et le carvomenthène ne donnent que de faibles quantités des dérivés intéressants. Ce résultat peut être rapproché des constatations de BIRD ([31]) qui a indiqué que, lors de l'isomérisation d'alcènes par passage

à des complexes allyliques, on observe plutôt le passage de l'oléfine terminale à l'oléfine à double liaison dans la chaîne que la tranformation inverse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.S. KHARASCH, G. SOSNOVSKY et N.C. YANG, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5819.

(2) J.K. KOCHI, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 774.

(3) J.K. KOCHI et H.E. MAINS, J. org. Chem., 1965, 30, 1862.

(4) D.Z. DENNEY, A. APPELBAUM et D.B. DENNEY, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4969.

(5) R. HÜTTEL, Synthesis, 1970, p. 225.

(6) R. HÜTTEL et H. CHRIST, Chem. Ber., 1963, 96, 3101.

(7) H.C. VOGLOR, Rec. Trav. chim., Pays-Bas, 1969, 88, 225.

(8) R. HÜTTEL et H. CHRIST, Chem. Ber., 1964, 97, 1439.

(9) R. HÜTTEL et P. KOCHS, Chem. Ber., 1968, 101, 1043.

(10) W.T. DENT, R. LONG et A.J. WILKINSON, J. chem. Soc., 1964, p. 1585.

(11) M. SAKAKIBARA, Y. TAKAHASHI, S. SAKAI et Y. ISHII, Chemical Communications, 1969, p. 396.

(12) C. WALLING et A.A. ZAVITSAS, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2084.

(13) G. SOSNOVSKY, Tetrahedron, 1965, 21, 871.

(14) J.K. KOCHI et A. BEMIS, Tetrahedron, 1968, 24, 5099.

(15) J.R. SHELTON et J.N. HENDERSON, J. org. Chem., 1961, 26, 2185.

(16) W.J. FARRISSEY, J. org. Chem., 1964, 29, 391.

(17) J.R. SHELTON et J.F. SIUDA, J. org. Chem., 1966, 31, 2028.

(18) J.R. SHELTON et C.W. UZELMEIER, J. org. Chem., 1970, 35, 1576.

(19) P.R. STORY, J. org. Chem., 1961, 26, 287.

(20) M.E. BRENNAN et M.A. BATTISTE, J. org. Chem., 1968, 33, 324.

(21) R. HÜTTEL, H. DIETL et H. CHRIST, Chem. Ber., 1964, 97, 2037.

(22) R. HÜTTEL et H. DIETL, Chem. Ber., 1965, 98, 1753.

(23) E. MONTAUDON, Thèse Doct. ès Sciences, Bordeaux, 1970.

(24) C. FILLIATRE et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1575.

(25) H.O. HOUSE,"Modern Synthetic Reactions", W.A. Benjamin Inc., New York, 1965, p. 132.

(26) B. CROSS et G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1961, p. 1650.

(27) C. WALLING et W. THALER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3877.

(28) R. NORMAN, Chemistry in Britain, 1970, 6, 66.

(29) K. DUNNE et F.J. Mc QUILLIN, J. chem. Soc., 1970, p. 2200.

(30) G.A. GRAY, W.R. JACKSON et J.J. ROONEY, J. chem. Soc., 1970, p. 1788.

(31) C.W. BIRD,"Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis", Logos Press, Academic Press, London, 1967, Chap. 3, p. 69.

CONCLUSIONS GENERALES

La réaction du perbenzoate de t-butyle avec les hydrocarbures insaturés possédant des atomes d'hydrogène en position allylique conduit, en présence de sels de certains métaux de transition, à la formation de benzoates et, donc, d'alcools. Le mécanisme de formation des esters peut être décrit comme une succession de séquences de trois étapes.

La première phase est la réduction du perester par transfert d'un électron depuis l'ion métallique.

Certains ions de transition, bien représentés par Co^{II}, perdent spontanément un électron de haute énergie et sont de bons agents de réduction.

D'autres ions, représentés par Cu^{I}, perdent un électron au prix d'une modification de la symétrie de la structure dont ils ont tendance à s'entourer. Les anions benzoyloxy, libérés par la scission du perester, entrent alors dans la sphère de coordination de l'ion métallique. L'activité des catalyseurs de ce dernier type pour la réduction du perester est, en général, inférieure à celle des métaux du premier type. Toutefois, leur activité globale pour la formation des esters est souvent supérieure, le retour de l'ion à son état d'oxydation initial posant moins de problèmes.

La seconde phase est un transfert de chaîne de radicaux libres t-butoxy, engendrés dans la première étape, au substrat. Pour les hydrocarbures insaturés que nous avons étudiés, ce transfert s'effectue presque exclusivement par arrachement d'un atome d'hydrogène en position allylique.

Les alcènes terminaux ou les composés à double liaison juxtacyclique étudiés ne possèdent qu'une position réactive et conduisent à des

radicaux allyliques terminaux ou "extérieurs" aux cycles. Ces radicaux allyliques peuvent être stabilisés par complexation avec des ions tels que Cu^{I} mais pas avec les autres ions, tels que Co^{II}, que nous avons utilisés comme catalyseurs.

Les alcènes-2 ou les composés à double liaison dans le cycle, en α d'un groupement méthyle, possèdent deux ou plusieurs positions réactives dont l'une est un atome de carbone primaire. L'élimination d'hydrogène du carbone primaire conduit au radical allylique "extérieur", identique à celui donné par les alcènes-1 ou les composés à insaturation juxtacyclique. Théoriquement, cette élimination est beaucoup moins probable que l'arrachement d'hydrogène aux autres carbones, secondaires voire tertiaires, mais, en présence d'ions d^{8} (Ni^{II}, Pd^{II}) et même de Cu^{I} (d^{10}), elle peut se manifester de façon importante. En effet, l'arrachement d'hydrogène aux carbones de la chaîne ou du cycle conduit à des radicaux allyliques beaucoup plus difficiles à complexer que les radicaux allyliques terminaux. La compétition dans la formation des deux types de radicaux allyliques, tournant en faveur du radical "extérieur", fait apparaître la réaction comme un arrachement d'hydrogène au carbone primaire.

Des facteurs électroniques peuvent jouer pour favoriser la formation des complexes allyliques terminaux mais l'élément essentiel d'orientation est d'ordre stérique. Certaines structures gênent l'accès de systèmes allyliques par les orbitales d, volumineuses, des ions de transition complexants. Ainsi, le pont gem-diméthylé de l'α-pinène "abrite" très complètement le radical allylique dans le cycle tout en laissant accessible le radical allylique juxtacyclique.

Dès que les facteurs stériques jouent, la compétition tourne en faveur de l'arrachement apparent d'hydrogène au carbone primaire et, souvent, l'orientation vers le radical allylique juxtacyclique est renforcée lorsque l'on passe, comme catalyseur, de Ni^{II} à Pd^{II}, les orbitales 4d du second étant encore plus "encombrantes" que les orbitales 3d du premier.

La troisième phase de réaction est une oxydation des radicaux ou des complexes allyliques par l'ion métallique, passé, lors de la première étape, au degré d'oxydation supérieur.

Lorsque les groupements benzoyloxy sont peu liés au métal (cas de Co^{II}) l'oxydation tend à suivre un processus plus proche d'un transfert électronique et les radicaux allyliques réagissent presque sous la forme de carbocations. Ils donnent alors des mélanges d'esters isomères, dans lesquels les dérivés thermodynamiquement plus stables sont prépondérants.

Lorsque les groupements benzoyloxy sont davantage liés au métal (cas de Cu^{I}) l'oxydation suit un processus plus proche d'un transfert de complexant. Ce mode d'oxydation autorise l'évolution des radicaux ou des complexes allyliques vers des radicaux alkyles où la double liaison se trouve localisée. Les structures à doubles liaisons terminales ou juxtacycliques sont alors favorisées parce qu'elles peuvent, plus facilement que les autres, donner des complexes π avec certains ions (essentiellement Cu^{I}).

A travers les exemples que nous avons envisagés, nous avons pu constater que, si la spécificité de la réaction avec les oléfines terminales n'existe pas réellement, il y a une nette orientation vers les esters à double liaison terminale ou juxtacyclique lorsqu'on opère en présence de Cu^{I}.

La même orientation se retrouve, à des proportions plus ou moins grandes mais spectaculairement dans le cas de l'α-pinène, pour les hydrocarbures à insaturation en -2 ou intracyclique quand on opère en présence de mélanges de Cu^{I} et Ni^{II} ou Pd^{II}. Comme elle conduit, souvent, à la formation des dérivés thermodynamiquement les moins favorisés, c'est dans ce dernier cas qu'elle présente tout son intérêt.

PARTIE EXPERIMENTALE *

Bibliographie p. 225

PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR UNE REACTION TYPE

TECHNIQUES GENERALES

I) ETUDE DE LA REACTION

Le réacteur (250 ml) est muni d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un bouchon permettant d'effectuer, à la seringue, des prises d'échantillons.

Un courant d'azote, envoyé dans le ballon par l'ampoule à brome et le réfrigérant, est évacué au sommet de ce dernier par l'intermédiaire d'un tube en T. Le courant gazeux, à très faible débit, traverse une série de barboteurs.

Le ballon est immergé dans un bain de phtalate de di-butyle thermorégulé au demi-degré près.

On introduit, dans le ballon, le catalyseur (5% en mole par rapport au perester) et la moitié de la quantité totale de substrat mise en jeu (1/2 mole, solvant réactif utilisé en excès) et, dans l'ampoule à brome, une solution du perester (1/10 mole) dans le reste de l'hydrocarbure.

Après la mise en route de l'agitation, on réalise un balayage préliminaire d'azote et on élève la température du bain jusqu'à ce que le contenu du ballon soit porté à la température choisie (l'écart de température entre le bain et le mélange en réaction n'excède pas 2 à 3°C).

Quelques minutes après l'addition d'une petite fraction de la solution du perester, les changements de coloration, précisés, suivant les catalyseurs, dans le tableau n° XII, indiquent le démarrage de la réaction.

Les colorations persistent à la fin des réactions, indiquant que les catalyseurs ne reviennent pas en totalité à l'état initial.

Tableau n° XII

Catalyseur	A	B	C
Cu_2Br_2 Cu_2Cl_2	Blanc	Vert bleuté puis bleu	
$CoCl_2$	Bleu	Violet	Violet et Vert foncé
$FeCl_2$	Vert jaune pâle	Brun roux	Brun roux
$MnCl_2$	Rose pâle	Brun	Brun
$NiCl_2$	Jaune	utilisé avec Cu^I dont la couleur domine	Dans quelques cas dépôt d'un film de métal sur le ballon.
$PdCl_2$	Brun	(utilisé avec Cu^I) Vert foncé	

A : couleur des particules initialement en suspension.

B : couleur de la solution.

C : couleur des particules de forme oxydée qui sont mêlées au catalyseur récupéré.

La température s'élève très peu au moment de l'addition du perester en raison du volant thermique important. Toutefois, dans des essais effectués à des températures initiales supérieures à 100°C, la décomposition autoaccélérée du perester peut provoquer des échauffements très rapides.

La totalité du perester est introduite, par petites fractions, en 1/2 heure. La marche de la réaction est suivie par spectrométrie I.R. Dans les prises d'essais successives, les bandes correspondant aux vibrations $\nu_{C=O}$(1750 cm^{-1}) et ν_{C-O} (1240 cm^{-1}) diminuent d'intensité et sont remplacées par des bandes vers, respectivement, 1700 et 1270 cm^{-1}. La bande ν_{O-O} (vers 840 cm^{-1}) disparaît avec le perester.

La réaction est terminée lorsque les bandes caractéristiques du perester ont disparu. En effet, si l'on poursuit le chauffage, même plusieurs heures, après leur disparition, on constate que le milieu ne subit pas de modification tant du point de vue spectroscopique que de celui de la composition chimique.

Pendant la réaction, le premier barboteur (contenant du mercure) est plongé dans un piège à froid (carboglace-acétone) dans le but de condenser les produits volatils entraînés par le courant d'azote. On y recueille de l'alcool t-butylique et, éventuellement de l'acétone et du benzoate de méthyle. La formation de ces deux derniers produits résulte d'une décomposition de type thermique du perester suivie par une scission en β des radicaux t-butoxy et de la réaction des radicaux méthyle venant de la scission en β avec les radicaux benzoyloxy. Elle n'est constatée que lorsqu'on opère à température élevée ou en présence de sels (Co^{II}) qui fixent mal les anions benzoyloxy.

Le second barboteur contient de l'eau de baryte destinée à fixer le gaz carbonique formé par la décomposition des radicaux benzoyloxy. La présence de ce gaz carbonique n'a été décelée que lors d'essais où la décomposition thermique du perester n'a pu être maîtrisée.

II) EXTRACTION

Après la fin de la réaction, le mélange est extrait à l'éther et filtré. Le résidu solide est essentiellement constitué par le catalyseur, soit dans sa forme initiale (cas de Cu^{I}), soit en mélange de la forme initiale et de très faibles proportions de la forme oxydée (cas de Fe^{II}). Les opérations de l'analyse minérale effectuées sur le résidu permettent, en général, de libérer un peu d'acide benzoïque. Ceci apporte une justification, tout à fait qualitative, à l'hypothèse de l'association des groupements benzoyloxy avec certains catalyseurs au cours de la réduction du perester.

La phase éthérée, filtrée, est lavée avec des solutions de Na_2CO_3 à 10%, puis avec de l'eau jusqu'à neutralité. Décantée, elle est enfin séchée sur Na_2SO_4 anhydre.

Le lavage au carbonate permet de séparer l'acide benzoïque, présent quelquefois en assez grandes quantités (jusqu'à 25 % par rapport au perester), sous forme de sel sodique. L'acide est ensuite précipité après concentration et acidification (avec HCl 1/5) des eaux de lavage.

Le lavage avec Na_2CO_3 suffit souvent à faire disparaître la coloration du milieu. Pour des catalyseurs tels que les sels de cobalt, il est nécessaire d'effectuer des lavages avec de l'ammoniaque pour obtenir, avec les dernières traces de sel ou de complexe dissous, des complexes solubles dans l'eau et, donc, séparables du milieu organique.

Au cours des différents lavages, l'alcool t-butylique est presque totalement éliminé dans la phase aqueuse. En raison de cette solubilité dans l'eau on ne peut envisager la détermination indirecte du rendement en esters par la simple mesure des quantités d'un produit pourtant formé, théoriquement, dans les mêmes proportions qu'eux.

Une distillation sous pression réduite permet d'éliminer l'éther et le reste de l'alcool t-butylique. En poursuivant la distillation, sans

chauffer au delà de 80°C, on sépare l'hydrocarbure en excès.

La mesure de l'indice de saponification du mélange (ne contenant plus que les monoesters isomères et d'éventuels produits de réactions secondaires) donne la proportion de monoesters. Le rendement en esters, par rapport au perester, peut alors être déterminé.

III) SEPARATION DES ISOMERES DANS LES MELANGES

Un certain nombre de techniques permettent d'isoler les esters et de réaliser leur séparation. Toutefois, les séparations et les identifications ultérieures sont, souvent, beaucoup plus faciles lorsqu'elles portent sur les alcools correspondant aux esters.

Avant d'effectuer systématiquement les analyses sur les mélanges d'alcools, il est nécessaire de vérifier que la saponification affecte de manière analogue les esters isomères issus d'un même substrat. Les alcools α-insaturés peuvent subir des réactions de polymérisation ou de dégradation au contact du milieu alcalin mais on arrive à des rendements de l'ordre de 80% en utilisant de très faibles excès de potasse méthanolique et en entraînant les alcools à la vapeur d'eau très vite après leur formation. Les vérifications sont effectuées en estérifiant (action sur l'alcool du chlorure d'acide en milieu pyridinique à froid) des alcools purs préparés en référence, puis en saponifiant les esters. Dans la plupart des cas envisagés, ces opérations ont donné des résultats analogues quant aux rendements en alcools. Elles ont aussi permis de vérifier que la saponification n'entraîne pas d'isomérisation de type cis-trans ni de transposition dans les molécules d'esters insaturés.

Les opérations de fractionnement peuvent donc être réalisées soit sur les mélanges bruts, soit sur les mélanges après saponification.

* a) Distillation

Elle ne doit être envisagée que pour séparer l'hydrocarbure en excès et, éventuellement, des produits secondaires assez volatils. Il faut éviter de maintenir les mélanges à des températures élevées pendant des temps assez longs, les esters pouvant subir des réactions de pyrolyse.

La distillation des mélanges d'alcools ne s'avère pas, non plus, très intéressante en raison de la proximité des points d'ébullition des différents isomères.

* b) Chromatographie liquide-solide (CLS)

Appliquée aux mélanges bruts, elle donne une possibilité de détermination du rendement en esters. Appliquée aux mélanges saponifiés, elle permet de séparer les alcools lorsque ceux-ci sont assez différents.

On opère sur environ 2 g de produit en solution pour 100 g d'adsorbant : alumine neutre PROLABO (calibre A.F.N.O.R. 18 - 23) ou alumine neutre WOELM (calibre A.F.N.O.R. 19 - 24) d'activité III (6% d'eau). Les fractions sont recueillies à l'aide d'un collecteur PLEUGER modèle J.

* c) Chromatographie en phase gazeuse préparative (CPG)

Les temps de rétention très élevés et la fragilité des esters à haute température, conduisent à n'utiliser cette technique que pour séparer les alcools.

L'appareil utilisé est un chromatographe VARIAN-AEROGRAPH A 700 (détecteur catharomètre - gaz porteur hydrogène) muni de colonnes de 6 m de longueur et 0,96 cm de diamètre extérieur.

Les phases stationnaires et les supports utilisés sont rapportés dans le tableau n° XIII.

La chromatographie préparative s'avère d'un grand intérêt pour isoler les différents constituants des mélanges, le système d'injection automatique des échantillons permettant de travailler sur des quantités élevées, et pour purifier les composés préparés en référence.

IV) IDENTIFICATION DES DERIVES OBTENUS

* a) Chromatographie en phase gazeuse analytique (CPG)

Dans bon nombre de cas, la séparation n'est pas nécessaire à l'identification des produits formés au cours de la réaction. La comparaison des temps de rétention avec ceux de produits de référence, pris d'abord seuls puis en mélanges synthétiques de composition voisine de celle des mélanges étudiés, permet des identifications précises.

Les appareils utilisés sont des chromatographes VARIAN - AEROGRAPH 1520 (ionisation de flamme, gaz vecteur azote, colonnes d'acier inox de 1, 5 ou 3 de longueur et 0,32 cm de diamètre extérieur, panneau MATRIX permettant de réaliser des programmations de température multilinéaires) ou 1200 (ionisation de flamme, gaz porteur azote, colonnes identiques, programmation de température linéaire).

Les phases stationnaires sont rapportées dans le tableau n° XIII avec leurs utilisations principales.

Tableau n° XIII

Phase stationnaire	Support (granulométrie : mesh)	Imprégnation	Utilisations
Silicones SE - 30	Chromosorb W 60/80 AW• - DMCS ••	5, 10 et 20%	Générales *
Versamid 900	Chromosorb W 60/80	20%	Générales
Carbowax 1500	Chromosorb W 80/100 AW• - DMCS ••	20%	Hydrocarbures insaturés
Carbowax 20M	Chromosorb P 60/80	30%	Hydrocarbures et alcools insaturés. *
Hyprose SP 80	Chromosorb W 60/80 HMDS •••	20%	Alcools *
Free Fatty Acid Phase	Aeropack (Varian-Aerograph)	30%	Alcools *

• Lavé aux acides

•• Traité au Di Méthyl Chloro Silane

••• Traité à l'Hexa Méthyl Di Silazane

* Utilisation en chromatographie préparative.

* b) Identifications sur les produits isolés

α) Spectrométrie I.R.

Les spectres sont enregistrés en film pour les liquides, en solution ou en suspension dans le Nujol pour les solides sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER 137 INFRACORD (double faisceau, prisme NaCl, 4000 - 700 cm^{-1}).

Les spectres plus fins sont enregistrés en solution sur un appareil BECKMANN I.R. 12 (4000 - 200 cm^{-1}, à 4 réseaux).

β) Spectrométrie de R.M.N.

Les spectres sont enregistrés en solution dans CCl_4 sur un appareil VARIAN A 60 A (60 MHz). La référence interne (δ = 0) est le tétraméthylsilane, présent à une concentration de 5% dans CCl_4.

γ) Spectrométrie de masse

L'appareil est un spectrographe A.E.I. MS 12, couplé avec un chromatographe en phase gazeuse.

δ) Spectrométrie U.V.

Quelques déterminations des positions de bandes d'absorption caractéristiques ont été effectuées sur un appareil PERKIN ELMER INFRACORD modèle 137 U.V.

ε) Constantes physiques

Les points de fusion, mesurés au banc KOFLER et les points d'ébullition sont donnés non corrigés.

Les indices de réfraction sont mesurés avec un réfractomètre d'ABBE (CARL ZEISS).

Les pouvoirs rotatoires sont déterminés par mesure des rotations des liquides purs avec un polarimètre JOBIN YVON modèle "BERRY" et par mesures en solution avec un polarimètre électronique PERKIN ELMER 141 (concentrations inférieures à 0,01 g/cm^3).

V) ANALYSES QUANTITATIVES

La plupart sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse analytique. Dans les dosages précis, les proportions sont déduites des comparaisons des surfaces des pics avec les surfaces correspondantes obtenues pour des mélanges synthétiques aussi voisins que possible des mélanges étudiés (approche par approximations successives). Les dosages moins précis sont effectués en mesurant les surfaces relatives des pics, les rapports étant corrigés par un facteur représentant le coefficient de réponse pour chaque constituant du mélange.

MATIERES PREMIERES

Perbenzoate de t-butyle

Produit commercial pur (KOCH-LIGHT) ou préparé suivant la méthode de MILAS et SURGENOR ([1]).
La distillation donne un produit de pureté supérieure à 99% .
$Eb_{0,5}$ = 62-64°C , d_4^{20} = 1,5005 ; RMN : protons t-butyliques à 1,36 ppm ([2]).

Sels métalliques

Produits commerciaux déshydratés, avant leur utilisation, par chauffage prolongé (température inférieure au point de fusion ou de décomposition) sous pression réduite et en atmosphère inerte.

β-pinène, 1, *et α-pinène*, 13.

Obtenus par distillation de fractions déjà enrichies d'essence de thérébenthine du pin maritime.

	β-pinène	α-pinène
Eb_{15}	54-55°C	45-46°C
d_4^{20}	0,866	0,861
n_D^{20}	1,4778	1,4655
$[\alpha]_D^{20}$	-21°,6 Litt. -22°,4 (3)	-47°,3 Litt. -48°,4 (4)
Spectres I.R.	Identiques à ceux de la littérature (5)	

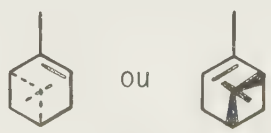
Configurations , suivant la convention R-S (6) :

(-)β-pinène : 1-S , 5-S (7)

(-)α-pinène : 1-S, 5-S (7) déduite de (+)α-pinène : 1-R, 5-R (8).

Représentations : Nous n'avons fait apparaître les configurations que dans les représentations dans l'espace de certains dérivés des deux hydrocarbures (les carbones 1 et 5 qui n'ont aucune participation lors de la formation de ces dérivés conservent leurs configurations).

1



13

Octène-1 et Octène-2

Produits commerciaux purifiés par distillation. L'octène-2 (Eb_{760} = 124-127°C, d_4^{20}= 0,722 , n_D^{20}= 1,4144) est un mélange des formes cis et trans souvent souillé par de l'octène-1 (Eb_{760} = 120-122°C d_4^{20}= 0,715 , n_D^{20}= 1,4095) difficile à séparer.

Méthyl-1 cyclohexène, 31 .

Produit commercial (FLUKA) purifié par distillation. La pureté est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.
Eb_{760} = 108-110°C, d_4^{20}= 0,815 , n_D^{20}= 1,4496 .

Méthylène - cyclohexane, 32 .

Préparé suivant la méthode de VILKAS ([9]) :

Cyclohexane $\xrightarrow[\text{Saponification}]{\text{REFORMATSKY}}$ acide hydroxy-1 cyclohexyl acétique

Acide $\xrightarrow[\text{Cu en poudre-quinoléine}]{\Delta}$ méthylène-cyclohexane
Eb_{760} = 99-101°C , n_D^{20}= 1,4550,
d_4^{20} = 0,811

Pureté vérifié par chromatographie en phase gazeuse.

Carvomenthène, 38 .

Préparé par hydrogénation (température et pression ordinaires - catalyseur : Ni de RANEY) du limonène, commercial, en solution dans l'alcool absolu ([10]).

Eb_{25} = 72-75°C , n_D^{20} = 1,4575 , $[\alpha]_D^{20}$ = +17°8 .

Spectre IR identique à ceux de la littérature ([5]).

ETUDE DES MELANGES
PRODUITS DE REFERENCE

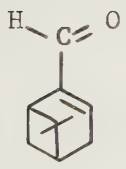
REACTIONS AVEC LE β-PINENE (II^{ème} partie, p. 71)

Dans chaque cas, la quantité d'acide benzoïque extraite permet d'évaluer un rendement global. Le rendement en esters (tableau n° III, p. 81) est obtenu après avoir déterminé l'indice de saponification du mélange. Quel que soit le catalyseur, les mélanges contiennent 90 à 95 % d'esters.

Les produits de réactions secondaires sont séparés des esters lors des distillations ou par CLS. Présents en faibles quantités, ils ne peuvent être dosés.

Les identifications sont réalisées par comparaison des caractéristiques physiques et des temps de rétention en CPG avec ceux d'échantillons préparés en référence. Les dosages sont effectués en CPG par comparaison avec des mélanges synthétiques voisins d'alcools de référence.

Myrténal, 9.



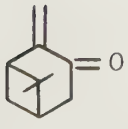
α-pinène $\xrightarrow[EtOH]{SeO_2}$ 9 ([11])

Le myrténal est séparé par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique.

$Eb_{0,5}$ = 52-55°C , n_D^{20} = 1,5024 ; UV : λ^{EtOH} à 247 nm ([12]) ; dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 215-216°C ([13]).

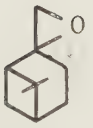
Pinocarvone, 10.

β-pinène $\xrightarrow[Pyridine]{SeO_2}$ 10 ([14])



$Eb_{0,5}$ = 63-65°C, n_D^{20} = 1,4927 ; UV : λ^{EtOH} à 241 nm ([12]) ; semicarbazone F = 210°C.

Epoxy-2,10 pinane, 11

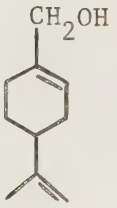


β-pinène $\xrightarrow[Et_2O]{\text{acide p-nitroperbenzoïque}}$ 11 (15)

Eb_{15}= 83-85°C , n_D^{20}= 1,4765.

Avec $MnCl_2$ comme catalyseur, on obtient 8% (rendement calculé par rapport à la quantité stoechiométrique de β-pinène) d'époxy-2,10 pinane. On a précisé (p. 88) que la formation de cette assez grande quantité de dérivé peut être liée à la présence d'eau dans le catalyseur.

Alcool périllique, 12



Epoxy-2,10 pinane $\xrightarrow[AcOH\text{-}Ac_2O]{\Delta}$ $\xrightarrow{\text{Saponification}}$ 12 (16).

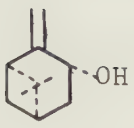
Eb_{15} = 117-120°C , n_D^{20}= 1,5034.

L'alcool périllique n'est identifié que dans quelques cas et à l'état de traces. Il n'est donc pas tenu compte de la présence de son ester lors de la détermination du rendement en benzoates bicycliques.

Myrténol, 6

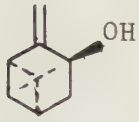
Extrait du mélange obtenu par oxydation séléniée de l'α-pinène (11). Le myrténal résiduel est réduit en alcool par $LiAlH_4$.
$Eb_{0,5}$ = 62-64°C , n_D^{20}= 1,4968 , p-nitrobenzoate F = 85°C.

cis-pinocarvéol, 7



Réduction du dérivé dibromé de la pinocarvone par Zn-AcOH ([17]).
F = 51°C, paranitrobenzoate F = 104°C.
Litt. F = 47°C, dinitro-3,5 benzoate F = 112°C ([18]).

trans-pinocarvéol, 8



β-pinène $\xrightarrow[EtOH]{SeO_2}$ 8 ([19]).

Eb_{15} = 91-94°C , n_D^{20} = 1,4990 ; paranitrobenzoate F = 91-92°C ; dinitro-3,5 benzoate F = 113°C ([18]).

Telles que nous les avons représentées, les configurations des atomes de carbone 1 et 5 sont en accord avec celles de la littérature ([20]).

REACTIONS AVEC L'α-PINENE (II^{ème} partie p. 107)

La détermination des rendements en esters bicycliques, les identifications et les dosages sont réalisés comme dans le cas du β-pinène. Après séparation de l'acide benzoïque, les mélanges contiennent plus de 90% d'esters et les produits de réactions secondaires sont identifiés mais non dosés.

Une précaution particulière doit être prise au moment où l'on vérifie, par spectrométrie IR, si la réaction est ou non terminée. Dans les autres cas, on extrait les mélanges dès que le perester a disparu. Ici, le milieu évolue après la consommation totale du perester en raison de l'isomérisation des esters de pinène-3 yle-2 en esters de verbényle. Comme les proportions des premiers ne nous sont pas utiles dans la discussion des mécanismes, il est préférable de prolonger les temps de chauffage pour que l'isomérisation soit la plus complète possible.

Si l'on soumet les mélanges à la distillation avant que l'isomérisation soit terminée, les esters de pinène-3 yle-2 sont facilement pyrolysés et donnent de l'acide benzoïque et du verbénène. Des essais de distillation, effectués dans le but de mesurer les quantités de verbénène formées et, donc, de doser les benzoates de pinène-3 yle-2 n'ont pas donné de résultats très significatifs ([21]).

Verbénène, 19

Verbénol —(Ac_2O - Δ)→ 19 ([22])

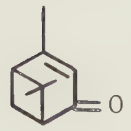
β-pinène —(NBS*)→ bromure de myrtényle —(γ-collidine)→ 19 ([23])

Eb_{20} = 55-60°C , n_D^{20} = 1,4997 ; description : Litt. ([24]) ;

UV : λ^{MeOH} à 245,5 nm ([12]).

* NBS = N-bromo succinimide.

Verbénone, 24.



α-pinène $\xrightarrow{SeO_2\ (Co^{2+})}$ verbénol $\xrightarrow[\text{chromique}]{\text{oxydation}}$ 24 ([4-25])

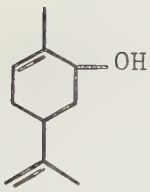
$Eb_{0,5}$ = 61-64°C , n_D^{20} = 1,4948 ; UV : λ^{EtOH} à 253 nm ([12]) ; semicarbazone F = 208°C.

Epoxy-2,3 pinane, 25.

α-pinène $\xrightarrow[Et_2O]{\text{acide p-nitroperbenzoïque}}$ 25 ([15]).

Eb_{13} = 73-74°C , n_D^{20} = 1,4691 ([26]).

Carvéols, 26 .

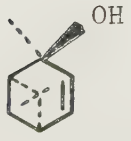


Carvone (produit commercial purifié) $\xrightarrow[\text{d'aluminium}]{\text{isopropylate}}$ 26 (cis et trans) ([27]). Le dérivé que nous isolons à l'état de traces est probablement l'isomère trans (groupement fonctionnel trans par rapport à l'isopropylène).

n_D^{20} = 1,4961 , dinitro-3,5 benzoate F = 113°C.

Il n'est pas tenu compte des traces de son benzoate lors de la détermination du rendement en esters bicycliques.

trans-pinène-3 ol-2, 23.



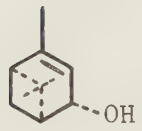
α-pinène $\xrightarrow[C_6H_6]{\text{tétracétate de plomb}}$ $\xrightarrow{\text{saponification}}$ 23 ([28]).

$Eb_{0,5}$ = 53-56°C , n_D^{20} = 1,4860.

Certains auteurs qualifient les isomères géométriques d'après les

positions relatives du pont gem-diméthylé et du méthyle. Pour garder une nomenclature homogène, nous qualifions ces isomères suivant les positions relatives du pont et du groupement fonctionnel.

Cis-verbénol, 20.



Verbénone $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $\xrightarrow[\text{sublimation}]{\text{recristallisation}}$ 20 (29).

F = 66-68°C ; dinitro-3,5 benzoate F = 109°C (30).

Trans-vérbénol, 21.

α-pinène $\xrightarrow[\text{plomb}]{\text{tétracétate de}}$ $\xrightarrow{AcOH}$ $\xrightarrow{\text{saponification}}$ 21 (28).

Eb_{10} = 96°C , n_D^{20} = 1,4910 ; dinitro-3,5 benzoate F = 115°C (30).

Les configurations représentées pour les verbénols sont en accord avec celles de la littérature (31).

Trans-pinocarvéol, 8.

On obtient le même trans-pinocarvéol que dans le cas du β-pinène.

REACTIONS AVEC LES OCTENES-1 ET -2 (III^{ème} partie, p. 147)

Identifications (dans le cas de l'octène-1)

Le mélange de benzoates d'octyle-1, 27 et d'octyle-2, 28, donne, par saponification, le mélange des alcools correspondants, 27b, 28b. Après hydrogénation (température et pression ordinaires - platine d'ADAMS), les alcools sont identifiés par comparaison avec les octanols-1 et -3 commerciaux.

Analyses quantitatives

Le pourcentage d'octène-1 ol-3, 27b, indiqué dans les tableaux n° VII (p. 151) et n° VIII (p. 155), est le rapport de la surface du pic correspondant (en CPG) à la surface totale des pics d'alcools. Les valeurs ne sont donc qu'approchées.

REACTIONS AVEC LE METHYLENE-CYCLOHEXANE ET LE METHYL-1 CYCLOHEXENE

(IIIème partie, p. 163)

Les rendements assez faibles en esters sont associés à l'obtention de quantités importantes de produits de réactions secondaires. Ces derniers, séparés par CLS, ne sont pas étudiés, le phénomène envisagé étant seulement l'orientation de la réaction lors de la formation des esters.

Après saponification des mélanges d'esters formés à partir du méthylène-cyclohexane, les alcools sont identifiés et dosés, en CPG, par comparaison avec des échantillons de référence.

Dans le cas du méthyl-1 cyclohexène, seul le méthylène-2 cyclohexanol est étudié avec précision. Les autres alcools, séparés par CPG préparative, sont identifiés en fonction de leurs caractéristiques spectrométriques IR et RMN, puis dosés par simple mesure des surfaces des pics en CPG analytique.

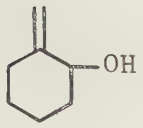
Cyclohexène-1 méthanol, 33b.

Préparé par réduction ($LiAlH_4$) du cyclohexène carboxaldéhyde.
Eb_{15} = 84-85°C, n_D^{20} = 1,4912 ([32-33]).

Le cyclohexène carboxaldéhyde est préparé à partir du cyclohexane carboxaldéhyde commercial par bromuration puis débromhydration du dérivé bromé suivant une méthode s'inspirant de NORMANT ([34]).

Constantes du cyclohexène carboxaldéhyde ([35]) : Eb_{25} = 75-80°C ; UV : λ^{EtOH} à 230 nm ; semicarbazone F = 218-219°C.

Méthylène-2 cyclohexanol, 34b.



méthylène-cyclohexane $\xrightarrow[Ac_2O]{SeO_2}$ $\xrightarrow{\text{saponification}}$ 34b ([36]).

Eb_{15} = 74-77°C , n_D^{20} = 1,4883.

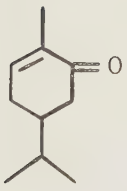
REACTIONS AVEC LE CARVOMENTHENE (III^{ème} partie, p. 169)

Comme dans le cas précédent, les produits de réactions secondaires sont séparés par CLS mais ne sont pas étudiés.

Les alcools obtenus après saponification des mélanges d'esters, sont identifiés et dosés (en CPG analytique) par comparaison avec des échantillons préparés en référence.

Le phénomène pris en considération étant, ici aussi, l'orientation de la réaction de formation des esters, les répartitions entre isomères cis et trans ou les configurations ne sont pas envisagées.

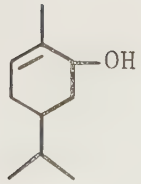
Carvotanacétone, 50.



carvone (commerciale) $\xrightarrow[\text{AcOH (Pt d'ADAMS)}]{\text{hydrogénation partielle}}$ 50 ([37]).

Eb_{10} = 95-98°C , n_D^{20}= 1,4806 ; semicarbazone F = 171°C ; dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 188°C ([13]).

Carvotanacétols, 41b.

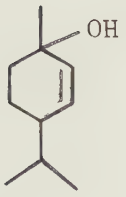


Carvotanacétone $\xrightarrow{LiAlH_4}$ 41b (90% cis et 10% trans, les isomères étant qualifiés suivant les positions relatives de l'isopropyle et du méthyle) ([38]).

$Eb_{0,5}$ = 63-66°C , n_D^{20}= 1,4798.

Par hydrogénation ménagée, le trans-carvéol donne le trans-carvotanacétol n_D^{20} = 1,4790 et le cis-carvéol donne le cis-carvotanacétol n_D^{20}= 1,4812 ([39]).

p-menthène-2 ols-1, 40b.



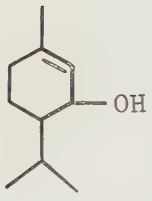
α- et β-phellandrènes $\xrightarrow{\text{HCl gazeux}}$ chlorhydrate de phellandrène.

chlorhydrate de phellandrène $\xrightarrow[K_2CO_3]{}$ 40b (cis et trans) ([40]).

Eb_{10} = 86-89°C , n_D^{20} = 1,4710.

Les phellandrènes sont obtenus par distillation fractionnée de l'essence d'Eucalyptus Dives.

Cis- et trans-pipéritols, 39b.

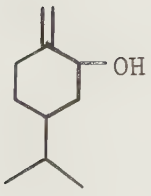


chlorhydrate de phellandrène $\xrightarrow[\text{et saponification}]{\text{AcONa-AcOH}}$ 39b (cis et trans) ([41]).

pipéritone (commerciale) $\xrightarrow{LiAlH_4}$ 39b (cis et trans)

$Eb_{0,5}$ = 67-70°C , n_D^{20} = 1,4776 , d_4^{20} = 0,920.

p-menthène-1(7) ols-2, 43b.



époxy-1,2 p-menthane $\xrightarrow[\text{d'aluminium}]{\text{isopropylate}}$ mélange de 43b et 41b (cis et trans) ([42]).

époxy-1,2 p-menthane $\xrightarrow[R_3Al \text{ et iso-}Bu_2AlH]{}$ 43b (cis et trans) ([43]).

Les p-menthène-1(7) ols-2 sont extraits des mélanges avec les carvotanacétols par chromatographie préparative en phase gazeuse.

$Eb_{0,5}$ = 60-62°C, n_D^{20} = 1,4758.

L'époxy-1,2 p-menthane est préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le

carvomenthène en solution dans le chloroforme ([15]).

Eb_{15} = 83-86°C , n_D^{20} = 1,4520.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. MILAS et D. SURGENOR, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 642.

(2) D. SWERN, A.H. CLEMENTS et T.M. LUONG, Anal. Chem., 1969, 41, 412.

(3) G. DUPONT, Ann. Chim., 1924, 1, 184.

(4) J.A. RETAMAR, Rec. Fac. Ing. quim., Univ. nacl. Litoral, Santa Fé, Arg., 1960, 29, 45.

(5) B.M. MITZNER, E.T. THEIMER et S.K. FREEMAN, Applied Spectroscopy, 1965, 19, 169.

(6) R.S. CAHN, C.K. INGOLD et V. PRELOG, Experientia, 1956, 12, 81.

(7) G. ZWEIFEL et H.C. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 393.

(8) J.H. BREWSTER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5491.

(9) M. VILKAS et N.A. ABRAHAM, Bull. Soc. chim., 1960, p. 1196.

(10) J. COLONGE et E. DUROUX, Bull. Soc. chim., 1940, p. 459.

(11) J. ALLARD, C. VIGNALOU et M. LACOMBE, Bull. Soc. chim., 1958, p. 196.

(12) R.N. MOORE et G.S. FISHER, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4362.

(13) A. KERGOMARD, Ann. Chim., 1953, 8, 1531.

(14) W.D. STALLCUP et J.E. HAWKINS, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 3339.

(15) M. VILKAS, Bull. Soc. chim., 1959, p. 1401.

(16) A. KERGOMARD et J. PHILIBERT-BIGOU, Bull. Soc. chim., 1958, p. 393.

(17) H. SCHMIDT, Ber., 1944, 77, 167.

(18) P. TEISSEIRE, A. GALFRE, M. PLATTIER et B. CORBIER, Recherches, 1967, 16, 59.

(19) L.M. JOSHEL et S. PALKIN, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1008.

(20) D.V. BANTHORPE et D. WHITTAKER, Chem. Rev., 1966, 66, 643.

(21) J.J. VILLENAVE, Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, 1967.

(22) A. BLUMANN et O. ZEITSCHEL, Ber., 1921, 54, 887.

(23) G. ZWEIFEL et C.C. WHITNEY, J. org. Chem., 1966, 31, 4178.

(24) R.N. MOORE, C. GOLUMBIC et G.S. FISHER, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1173.

(25) G. DUPONT et W. ZACHAREWICZ, C.R. Acad. Sci., 1934, 198, 1699.

(26) A. KERGOMARD et M.T. GENEIX, Bull. Soc. chim., 1958, p. 396.
(27) S.H. SCHROETER et E.L. ELIEL, J. org. Chem., 1965, 30, 1.
(28) G.H. WHITHAM, J. chem. Soc., 1961, p. 2232.
(29) Y. CHRETIEN-BESSIERE, Bull. Soc. chim., 1964, p. 2182.
(30) P. TEISSEIRE, P. ROUILLIER et A. GALFRE, Recherches, 1967, 16, 68.
(31) M.A. COOPER, J.R. SALMON et D. WHITTAKER et U. SCHEIDEGGER, J. chem. Soc., 1967, 12, 1259.
(32) M. MOUSSERON, R. JACQUIER, M. MOUSSERON-CANET et R. ZAGDOUN, Bull. Soc. chim., 1952, p. 1042.
(33) R.T. ARNOLD et W.W. LEE, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5396.
(34) H. NORMANT et M. DE BOTTON, C.R. Acad. Sci., 1963, p. 1996.
(35) A.S. DREIDING et J.A. HARTMAN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 939.
(36) M. MOUSSERON et R. JACQUIER, Bull. Soc. chim., 1952, p. 467.
(37) G. VAVON, C.R. Acad. Sci., 1911, 153, 70.
(38) A.S. HALLSWORTH, H.B. HENBEST et T.I. WRIGLEY, J. chem. Soc., 1957, p. 1969.
(39) S. SHROETER, Ann. Chem., 1964, 674, 118.
(40) J.P. BAIN, A.B. BOOTH et E.A. KLEIN, brevet américain n° 2 827 499.
(41) Brevet anglais n° 532 614.
(42) E.H. ESCHINASI, Israel J. Chem., 1968, 6, 713.
(43) Brevet français n° 1 517 179 (S.A. des Ets Roure-Bertrand Fils et Justin Dupont).

TABLE DES MATIERES

Pages

Ière PARTIE : ASPECTS GENERAUX DE LA REACTION DES PERESTERS AVEC LES OLEFINES EN PRESENCE DE SELS DE METAUX DE TRANSITION 1

A - GENERALITES SUR LES REACTIONS DES PERESTERS 3

I) Premières réactions faisant appel aux peresters 7

II) Décompositions catalysées par les sels métalliques 9

III) Diverses réactions des peresters en présence de sels métalliques 12

B - SPECIFICITE DE LA REACTION CATALYSEE DES PERESTERS AVEC LES OLEFINES TERMINALES 13

I) Mécanisme concerté et réaction en chaîne 15

II) Le complexe de DENNEY 17

III) Autres approches théoriques 18

IV) Mécanisme de réaction en chaîne de KOCHI 19

C - MECANISME DE REACTION EN CHAINE 21

I) Réduction du perester par le sel métallique 24

a) Mode de scission du perester 24

b) Intervention du sel métallique - Importance des métaux de transition 27

c) Conclusions 33

II) Etape radicalaire - Transfert de chaîne du radical t-butoxy au substrat 34

a) Addition sur la double liaison et arrachement d'hydrogène 34

b) Arrachement d'hydrogène et scission en β 35

c) Etat de transition de l'arrachement d'hydrogène - Réactivité et sélectivité 36

d) Formation du radical allylique 38

Pages

III) Troisième étape - Oxydation des radicaux allyliques 39
a) Oxydation du radical allylique 39
b) Spécificité de la réaction 41

D - CONCLUSIONS 45

I) Mécanisme séquentiel en trois étapes et orientation de la réaction 47

II) Similitudes et différences dans les comportements des divers types de composés peroxydiques 49

BIBLIOGRAPHIE de la première partie 53

IIème PARTIE : REACTION DU PERBENZOATE DE t-BUTYLE AVEC L'α-PINENE ET LE β-PINENE EN PRESENCE DE SELS METALLIQUES 59

A - CHOIX DES CONDITIONS D'ETUDE 61

I) Influence de la structure de l'oléfine 63

II) Influence du catalyseur 64

III) Conditions d'étude adoptées 65

IV) Conclusions 67

B - REACTION AVEC LE β-PINENE 69

I) Réaction globale - Intervention du mécanisme séquentiel 71
a) Réduction du perester 71
b) Attaque allylique du substrat 72
c) Oxydation des radicaux allyliques 72

II) Résultats liés au seul substrat 73
a) Formation du radical allylique - Produits principaux de la réaction 75
b) Stéréoisomérie des dérivés 77
c) Produits de réactions secondaires 79

Pages

III) Influence du catalyseur sur la réaction 80
a) Halogénures de cuivre 82
α) Influence du degré d'oxydation du métal 82
β) Influence de la nature de l'halogène 83
γ) Importance du potentiel Red-Ox 83
δ) Effet de la température 85
b) Chlorure de cobalt 86
c) Chlorures de manganèse et de fer 88
d) Chlorure de chrome 88
e) Chlorure de nickel 89
f) Chlorures de mercure et d'étain 89
IV) Hypothèses sur le mode d'intervention du catalyseur 90
a) Activité dans la réduction du perester 90
b) Activité catalytique globale 93
c) Orientation lors de l'oxydation des radicaux allyliques 97
d) Conclusions 103

C - REACTION AVEC L'α-PINENE 105
I) Formation des radicaux allyliques - Esters attendus 108
a) Arrachement d'hydrogène en 4 108
b) Arrachement d'hydrogène en 10 114
c) Compétition entre les attaques en 4 et 10 114
d) Produits secondaires dérivant du seul substrat 117
II) Réaction catalysée par le bromure cuivreux 117
III) Hypothèse de l'intervention de complexes π-allyliques 121
a) Formation de ces complexes 121
b) Structure et évolution des complexes 123
c) Complexes π-allyliques au cours des réactions de l'α-pinène 126

Pages

IV) Réactions de l'α-pinène en présence de bons complexants π-allyliques 132
V) Conclusions 136

BIBLIOGRAPHIE de la IIème partie 139

IIème PARTIE : REACTION CATALYSEE AVEC LE PERBENZOATE DE t-BUTYLE DE QUELQUES HYDROCARBURES INSATURES LINEAIRES OU CYCLIQUES 143

A - OCTENE-1 ET OCTENE-2 147
I) Réactions de l'octène-1 150
II) Réactions de l'octène-2 152

B - METHYLENE-CYCLOHEXANE ET METHYL-1 CYCLOHEXENE 159
I) Réactions du méthylène-cyclohexane 163
II) Réactions du méthyl-1 cyclohexène 164

C - CARVOMENTHENE 169

D - CONCLUSIONS 179

BIBLIOGRAPHIE de la IIème partie 183

CONCLUSIONS GENERALES 185

PARTIE EXPERIMENTALE 191

PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR UNE REACTION TYPE - TECHNIQUES GENERALES 193
I) Etude de la réaction 195
II) Extraction 198
III) Séparation des isomères dans les mélanges 199
IV) Identification des dérivés obtenus 201
V) Analyses quantitatives 204

Pages

MATIERES PREMIERES 205

ETUDE DES MELANGES - PRODUITS DE REFERENCE 211

Réactions avec le β-pinène 213

Réactions avec l'α-pinène 216

Réactions avec les octènes-1 et -2 219

Réactions avec le méthylène-cyclohexane et le méthyl-1 cyclohexène 220

Réactions avec le carvomenthène 222

BIBLIOGRAPHIE de la partie expérimentale 225

Vu et approuvé
Bordeaux, le

Pour le Président de l'Université,

Le Vice-Président

M. RIMPAULT